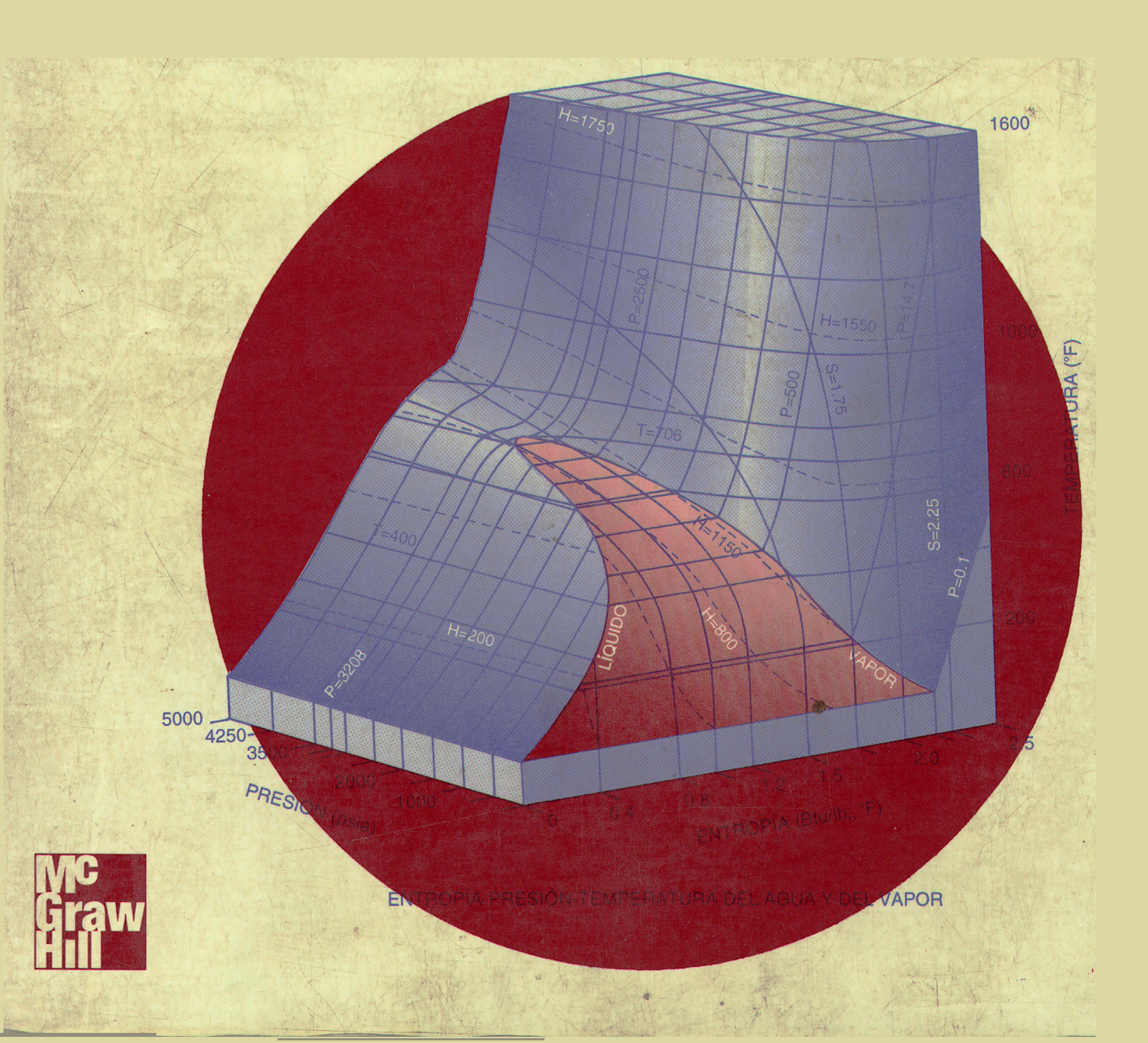
Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química

QUINTA EDICIÓN

Smith • Van Ness • Abbott



Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química

Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química

Quinta edición

J.M. Smith
Profesor Emérito de Ingeniería Química
University of California, Davis

H. C. Van Ness
Profesor Emérito de Ingeniería Química
Rensselaer Polytechnic Institute

M. M. Abbott
Profesor de Ingeniería Química
Rensselaer Polytechnic Institute

TRADUCCIÓN:
Edmundo G. Urbina Medal
Departamento de Ingeniería Eléctrica
Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa

María del Consuelo Hidalgo Mondragón
Química
Universidad Nacional Autónoma de México
Doctorado en Química

REVISIÓN TÉCNICA:
Ing. José Clemente Reza García
Profesor titular de Química general y Operaciones unitarias
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional

McGRAW-HILL

MÉXICO • BUENOS AIRES • CARACAS. GUATEMALA • LISBOA • MADRID • NUEVA'YORK
PANAMÁ • SAN JUAN • SANTAFÉ DE BOGOTÁ. SANTIAGO • SÁO PAULO
AUCKLAND • HAMBURGO • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DEHLI • PARíS
SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TOKIO • TORONTO

Gerente de producto: Alfonso García Bada Mena
Supervisor de edición: Mateo Miguel García
Supervisor de producción: Zeferino García García

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Cedro Núm. 512, Col. Atlampa
06450 México, D.F.
Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana., Reg. Núm. 736

ISBN **970-10-1333-6**
(ISBN 968-422-287-4 cuarta edición)

Translated of the fifth edition in English of
INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

ISBN 0-07-059239-X

3456789012 L.I.-97 90765432 18

Impreso en México Printed in Mexico

Esta obra se termino de
Imprimir en Julio de 1996 en
Programas Educativos S. A. de C V
Calz. Chabacano No. 65-a Col. Asturias
Delegación Cuauhtémoc
C. P 06650 México, D. F
Empresa Certificada por el
Instituto Mexicano de Normalización
y Certificación A C. bajo la Norma
,ISO-9002: 1994/NMX-CC-04: 1995
con el Núm de Registro RSC-046

Se tiraron 1200 ejemplares

CONTENIDO

Acerca de los autores ix
Acerca del libro xi
Lista de símbolos xv
Prefacio xix

1 Introducción 1
- **1.1** El ámbito de la termodinámica.. 1
- 1.2 Dimensiones y unidades 2
- 1.3 Fuerza 3
- 1.4 Temperatura 5
- 1.5 Cantidades definidas; volumen 7
- 1.6 Presión 7
- 1.7 Trabajo 10
- 1.8 Energía. 11
- 1.9 Calor 17

2 Primera ley y otros **conceptos básicos** 21
- 2.1 Experimentos de Joule 21
- 2.2 Energía interna 21
- 2.3 Primera ley de la termodinámica 22
- 2.4 Estado termodinámico y funciones de estado 24
- 2.5 Entalpía 29
- 2.6 Proceso de flujo continuo en estado estable 31
- 2.7 Equilibrio 38
- 2.8 Regla de las fases 39
- 2.9 El proceso reversible 41
- 2.10 Procesos con V y P constantes 47
- 2.11 Capacidad calorífica 49

3 Propiedades volumétricas de los fluidos puros 59
- 3.1 Comportamiento ***PVT*** de sustancias puras 59
- 3.2 Ecuaciones del virial 66
- 3.3 El gas ideal 70
- 3.4 Aplicación de las ecuaciones del virial 87
- 3.5 Ecuaciones cúbicas de estado 91
- 3.6 Correlaciones generalizadas para gases 97
- 3.7 Correlaciones generalizadas para líquidos 107
- 3.8 Teoría molecular de fluidos. 110
- 3.9 Segundo coeficiente virial a partir de funciones de potencial 118

4 **Efectos caloríficos** **132**
4.1 Efectos del calor sensible.. 133
4.2 Energía interna de los gases ideales: punto de vista microscópico 141
4.3 Calores latentes de sustancias puras 144
4.4 Calor estándar de reacción 146
4.5 Calor estándar de formación 148
4.6 Calor estándar de combustión 151
4.7 Dependencia de $\Delta H°$ con respecto A la temperatura. 152
4.8 Efectos caloríficos de las reacciones industriales 155

5 **Segunda ley de la termodinámica** **171**
5.1 Enunciados de la segunda ley.. 172
5.2 Máquinas térmicas 1.73
5.3 Escalas de temperatura termodinámica 177
5.4 Temperatura termodinámica y la escala de gas ideal 178
5.5 Entropía 181
5.6 Cambios de entropía de un gas ideal.. 185
5.7 Enunciado matemático de la segunda ley 189
5.8 Tercera ley de la termodinámica 195
5.9 Entropía desde el punto de vista microscópico.. 195

6 **Propiedades termodinámicas de los fluidos** **203**
6.1 Relaciones entre propiedades para fases homogéneas 204
6.2 Propiedades residuales 2 16
6.3 Sistemas de dos fases 222
6.4 Diagramas termodinámicos.. 226
6.5 Tablas de propiedades termodinámicas 229
6.6 Correlaciones generalizadas de propiedades para gases 23 1

7 **Termodinámica de procesos de flujo** **249**
7.1 Ecuaciones de balance.. 250
7.2 Flujo en conductos de fluidos compresibles 269
7.3 Turbinas (expansores) 282
7.4 Procesos de compresión.. 289

8 **Producción de energía a partir de calor** **305**
8.1 La planta de energía de vapor 306
8.2 Motores de combustión interna 3 19
8.3 El motor de Otto 320
8.4 El motor Diesel 323
8.5 La planta de energía de turbina de gas.. 325
8.6 Motores a chorro; motores de cohete 330

9 **Refrigeración y licuefacción** **33 6**
9.1 El refrigerador de Carnot 337
9.2 Ciclo de compresión de vapor 339

9.3 Comparación de ciclos de refrigeración 340
9.4 Selección del refrigerante 345
9.5 Refrigeración por absorción 347
9.6 Bomba de calor 350
9.7 Procesos de licuefacción 351

10 Termodinámica de soluciones: teoría 359
10.1 Relación de propiedades fundamentales 360
10.2 Potencial químico como criterio para el equilibrio de fases 361
10.3 Propiedades parciales 363
10.4 Mezclas de gases ideales 376
10.5 Fugacidad y coeficiente de fugacidad para una especie pura 380
10.6 Fugacidad y coeficiente de fugacidad para especies en solución 386
10.7 Correlaciones generalizadas para el coeficiente de fugacidad 391
10.8 La solución ideal 398
10.9 Propiedades en exceso 400
10.10 Enlace de hidrógeno y complejación por transferencia de carga 404
10.11 Comportamiento de las propiedades en exceso de mezclas líquidas 407

11 Termodinámica de soluciones: aplicaciones 419
11.1 Propiedades de fase líquida a partir de datos EVL 419
11.2 Modelos para la energía de Gibbs en exceso 440
11.3 Cambios de propiedades en el mezclado 445
11.4 Efectos caloríficos en los procesos de mezclado 453
11.5 Bases moleculares para el comportamiento de mezclas 468

12 EVL a presiones bajas y moderadas 482
12.1 Naturaleza del equilibrio 482
12.2 Regla de las fases. Teorema de Duhem 483
12.3 EVL: comportamiento cualitativo 484
12.4 Formulación gama/fi de EVL 494
12.5 Cálculos de punto de rocío y de punto de burbuja 498
12.6 Cálculos de evaporación instantánea 520
12.7 Sistemas soluto(1)/disolvente(2) 526

13 Propiedades termodinámicas y EVL a partir de las ecuaciones de estado 536
13.1 Propiedades de los fluidos a partir de las ecuaciones viriales de estado 537
13.2 Propiedades de los fluidos a partir de las ecuaciones cúbicas de estado 542
13.3 Propiedades de los fluidos a partir de las correlaciones del tipo Pitzer 543
13.4 EVL a partir de ecuaciones cúbicas de estado 547

14 Tomas en equilibrio de fases 573
14.1 Equilibrio y estabilidad 573
14.2 Equilibrio líquido/líquido (ELL) 581
14.3 Equilibrio vapor/líquido/líquido (EVLL) 590
14.4 Equilibrio sólido/líquido (ESL) 601
14.5 Equilibrio sólido/vapor (ESV) 607
14.6 Adsorción en equilibrio de gases en sólidos 613
14.7 EVL mediante simulación molecular 633

15 Equilibrio en las reacciones químicas **639**
15.1 Coordenada de reacción 640
15.2 Aplicación de los criterios de equilibrio a las reacciones químicas 645
15.3 Cambio de la energía estándar de Gibbs y la constante de equilibrio 647
15.4 Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio 650
15.5 Evaluación de las constantes de equilibrio 654
15.6 Relación de las constantes de equilibrio con la composición 656
15.7 Conversiones de equilibrio para reacciones individuales 661
15.8 Regla de las fases y teorema de Duhem para los sistemas reactivos 676
15.9 Equilibrio en reacciones múltiples 680

16 Análisis termodinámico de procesos 700
16.1 Cálculo del trabajo ideal 700
16.2 Trabajo perdido 705
16.3 Análisis termodinámico de procesos de flujo en estado uniforme 708

A Factores de conversión y valores de la constante de los gases 723

B Propiedades de las especies puras 725

C Capacidades caloríficas y cambios de propiedades de formación 728

D Programas de computadora representativos 733
D.1 Funciones definidas 733
D.2 Resolución de problemas: ejemplo con MathCad® 736

E Tablas de correlación generalizada de Lee/Kesler **741**

F Tablas de vapor **759**

G Método UNIF'AC 832

H Método de **Newton** 840

Índices **845**

ACERCA DEL LIBRO

***Introducción a la termodinámica en* ingeniería química *quinta* edición,** presenta una exposición completa de los principios de la termodinamica y detalla la aplicación de éstos a los procesos químicos. Revisado y totalmente actualizado, este clásico también brinda al lector un fundamento adecuado para el autoaprendizaje subsecuente.

Este excelente libro incluye un tratamiento elemental de los conceptos moleculares y su significación para las propiedades termodinámicas. Otras mejoras de la quinta edición incluyen una revisión del capítulo "Procesos de flujo” -para hacer el material más coherente y consistente con el estudio moderno de la mecánica de fluidos- así como un reordenamiento y consolidación extensos de material sobre el equilibrio vapor/líquido. También hay un nuevo capítulo, “Temas en equilibrio de fases”, que comprende material sobre equilibrios sóIido/líquido, sólido/vapor y de adsorción. Adicionalmente, se ha añadido material para proporcionar un estudio más completo de las ecuaciones de estado y su aplicación al equilibrio vapor/líquido.

La quinta edición de ***lntroducci6n a la termodanámica en ingeniería química,*** facilita el aprendizaje de la materia, e incluye más de 115 ejemplos resueltos, así como ocho apéndices útiles. Este texto clásico está escrito no sólo para estudiantes, sino también para ingenieros *en* el desempeño de su profesión.

ACERCA DE LOS AUTORES

Joe M. Smith, profesor emérito de ingeniería. química en la University of California, Davis, recibió su grado de licenciatura en Química Aplicada en el California Institute of Technology, y su grado de Doctor en Ciencias -con especialidad en ingeniería. química y subespecialidades en matemáticas y química- en el Massachusetts Institute of Technology. El profesor Smith tiene cientos de artículos publicados cn revistas técnicas .y también es autor de un libro muy exitoso sobre cinética. en ingeniería química que actualmente se encuentra en su tercera edición. Entre sus muchos premios, Smith ha recibido el Warren K. Lewis Award por sus valiosas contribuciones a la educación en ingeniería química, así como el Richard H. Wilhem Award por el avance de las fronteras de la ingeniería de reacciones químicas, con énfasis en la originalidad, creatividad .y novedad del concepto ,y la aplicación.

Hendrick C. Van Ness es profesor emérito en el Rensselaer Polytechnic Institute. Recibió su doctorado en ingeniería química de la Yale University. Siendo originalmente profesor en Purdue, el Dr. Van Ness se encuentra en Rensselaer desde 1956 y ha recibido el Warren K. Lewis Award de la AIChE por sus contribuciones importantes a la educación en ingeniería química. También es autor de muchos libros y artículos técnicos en el campo de la. termodinámica.

Michael M. Abbott ha pasado toda su vida académia en el Rensselaer Polytechnic Institute, donde recibió su grado de licenciatura. en ingeniería. química en 1961. y el grado de Doctor en Ciencias en 1965. Después de varios años con Exxon Research and Engineering, en 1969 el Dr. Abbott regresó a. Rensselaer donde actualmente es profesor de ingeniería química. El Dr. Abbott es autor y coautor de muchos libros y artículos técnicos sobre ingeniería, termodinámica.

Van Ness y Abbott han escrito de manera conjunta la sección de termodinámica. del *Perry's Chemical* **Engineer's** *Handbook y el Schaum's Outline of Thermodynamics.*

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
A	Energía de Helmholtz
A	Parámetro de la ecuación (4.4)
a	Aceleración
a	Área molar de una fase adsorbida
a	Parámetro en las ecuaciones cúbicas de estado
a_i	Actividad de la especie pura i
$\bar{a}_i$	Parámetro parcial, ecuaciones cúbicas de estado
$\hat{a}_i$	Actividad de la especie i en solución
B	Segundo coeficiente del virial, expansión de densidad
B	Parámetro de la ecuación (4.4)
B'	Segundo coeficiente del virial, expansión de presión
B^0, B^1	Funciones dc correlación generalizada del segundo coeficiente del virial
B_{ij}	Interacción del segundo coeficiente del virial
b	Parámetro en ecuaciones cúbicas dc estado
$\bar{b}_i$	Parámetro parcial, ecuaciones cúbicas de estado
c	Tercer coeficiente del virial, expansión de densidad
c	Parámetro de la ecuación (4.4)
C'	Tercer coeficiente del virial, expansión de presión
C_{ijk}	Interacción del tercer coeficiente del virial
C_P	Capacidad calorífica molar o específica. a presión constante
C_V	Capacidad calorífica molar o específica a volumen constante
C_P^E	Capacidad calorífica en exceso a presión constante
C_P°	Capacidad calorífica. dc estado estándar a presión constante
ΔC_P°	Cambio en la capacidad calorífica estándar dc reacción
$\langle C_P \rangle_H$	Capacidad calorífica promedio para cálculos de entalpía
$\langle C_P \rangle_S$	Capacidad calorífica promedio para cálculos de entropía.
$\langle C_P^\circ \rangle_H$	Capacidad calorífica promedio estándar para cálculos dc entalpía.
$\langle C_P^\circ \rangle_S$	Capacidad calorífica promedio estándar para cálculos de entropía
c	Velocidad del sonido
D	Cuarto coeficiente del virial, expansión de densidad
D	Parametro de la ecuación (4.4)

D'	Cuarto coeficiente del virial, expansión de presión
E_i	Nivel de energía
E_K	Energía cinética
E_P	Energía potencial gravitacional
F	Grados de libertad (regla de las fases)
F	Fuerza
f_i	Fugacidad de la. especie pura i
f_i°	Fugacidad de estado estándar
$\hat{f}_i$	Fugacidad de la, especie i en solución
G	Energía de Gibbs molar o específica $\equiv H - TS$
G_i°	Energía de Gibbs de estado estándar de la especie i
$\bar{G}_i$	Energía de Gibbs parcial de la especie i en solución
G^E	Energía de Gibbs en exceso $\equiv G - G^{id}$
G^R	Energía de Gibbs residual $\equiv G - G^{ig}$
ΔG	Cambio en la energía de Gibbs de una mezcla
ΔG°	Cambio en la energía de Gibbs estándar de reacción
ΔG_f°	Cambio en la energía dc Gibbs estándar de formación
g	Aceleración de la gravedad loca.1
g_c	Constante dimensional = 32.1 740$(\mathrm{lb_m})(\mathrm{ft})(\mathrm{lb_f})^{-1}(\mathrm{s})^{-2}$
g_i	Degeneración
H	Entalpía molar 0 específica $\equiv U + PV$
$\bar{H}_i$	Entalpía parcial de la especie i en solución
H^E	Entalpía en exceso $\equiv H - H^{id}$
H^R	Entalpía. residual $\equiv H - H^{ig}$
$(H^R)^0$, $(H^R)^1$	Funciones en la correlación de entalpía. residual generalizada
ΔH	Cambio de entalpía (“calor”) en el mezclado
$\widetilde{\Delta H}$	Calor de solución
ΔH°	Cambio en la. entalpía estándar de reacción
ΔH_0°	Calor de reacción estándar a temperatura. de referencia. T_0
ΔH_f°	Cambio en la, entalpía. estándar de formación
h	Constante de Planck
I	Primer potencial de ionización
K_j	Constante de equilibrio para. la reacción química j
K_i	Constante de equilibrio vapor/líquido para la especie i
k	Constante dc Boltzmann
k_i	Constante dc Henry para la. especie i en solución
k_{ij}	Parámetro de interacción de la. ecuación de estado
ℓ	Fracción molar líquida del sistema
M	Número de Mach
M	Masa molar (peso molecular)
M	Valor molar 0 específico de una. propiedad termodinámica. extensiva.
$\bar{M}_i$	Propiedad parcial de la especie i en solución
M^E	Propiedad en exceso $\equiv M - M^{id}$
M^R	Propiedad residual $\equiv M \quad M^{ig}$
AM	Cambio en una. propiedad en cl mezclado

ΔM°	Cambio en una propiedad estándar de reacción
ΔM_f°	Cambio en la entalpía estándar de formación
m	Masa
$\dot{m}$	Rapidez de flujo de masa
N	Número de especies químicas (regla. de las fases)
N_A	Número de Avogadro
n	Número de moles
$\tilde{n}$	Moles de solvente por mol de soluto
n_i	Número de moles de la especie i
P	Presión absoluta
P°	Presión en el estado est5,nda.r
P_c	Presión crítica
P_r	Presión reducida
P_0	Presión de referencia
p_i	Presión parcial de la especie i
P_i^{sat}	Presión de saturación de vapor de la especie i
Q	Calor
$\dot{Q}$	Rapidez de transferencia de caloı
q	Carga eléctrica
R	Constante universal de los gases
r	Separación intermolecular
r	Número de reacciones químicas independientes (regla de las fases)
S	Entropía. molar 0 específica
$\bar{S}_i$	Entropía parcial de la especie i en solución
S^E	Entropía. en exceso $\equiv S - S^{id}$
S^R	Entropía. residual $\equiv S - S^{ig}$
$(S^R)^0$, $(S^R)^1$	Funciones en la correlación de entropía residual generalizada.
$\dot{S}_G$	Rapidez de generación de energía en el volumen dc control
$S_{G,total}$	Generación de entropía?. total por cantidad unitaria. dc fluido
$\dot{S}_{G,\ total}$	Rapidez total de generación de entropía
ΔS	Cambio de entropía. en el mezclado
ΔS°	Cambio en la entropía. estándar de reacción
ΔS_f°	Cambio en la entropía. estándar de formación
T	Temperatura absoluta en Kelvin o Rankine
T_c	Temperatura crítica
T_n	Temperatura normal del punto de ebullición
T_r	Temperatura. reducida
T_0	Temperatura de referencia
T_σ	Temperatura absoluta de los alrededores
T_i^{sat}	Temperatura de saturación de la especie i
t	Temperatura en °C o (°F)
U	Energía interna molar 0 específica
$\mathcal{U}$	Función de pares de potencial intermolecular
u	Velocidad
V	Volumen molar 0 específico

V	Fracción molar del sistema que es vapor
$\bar{V}_i$	Volumen parcial de la especie i en solución
V_c	Volumen crítico
V_r	Volumen reducido
V^E	Volumen en exceso $\equiv V - V^{id}$
V^R	Volumen residual $\equiv V - V^{ig}$
ΔV	Cambio de volumen en el mezclado
W	Trabajo
$\dot{W}$	Rapidez de trabajo (potencia)
W_{ideal}	Trabajo ideal
$\dot{W}_{\text{ideal}}$	Rapidez de trabajo ideal
W_{perdido}	Trabajo perdido
$\dot{W}_{\text{perdido}}$	Rapidez de trabajo perdido
W_s	Trabajo en la flecha para procesos de flujo
$\dot{W}_s$	Potencia en la flecha para procesos de flujo
x_i	Fracción molar de la especie i en general o en una fase líquida
x^v	Calidad
y_i	Fracción molar de la especie i en una fase de vapor
Z	Factor de compresibilidad $\equiv PV/RT$
Z_c	Factor de compresibilidad crítica. $\equiv P_cV_c/RT_c$
Z^0, Z^1	Funciones en la correlación generalizada de factores de compresibilidad
$\mathcal{Z}$	Función de partición
z	Factor de compresibilidad de fase adsorbida; definido por la ecuación (14.48)
z	Elevación por encima de un nivel de referencia
z_i	Fracción molar total o fracción molar en una fase sólida

superíndices

E	Indica. una propiedad termodinámica en exceso
av	Indica una transición de la fase adsorbida. a vapor
id	Indica un valor para solución ideal
ig	Indica. un valor para un gas ideal
l	Indica fase líquida
lv	Indica. transición de fase de líquido a vapor
R	Indica. una propiedad termodinamica residual
	Indica fase sólida
sl	Indica una transición de fase de sólido a líquido
t	Indica el valor total de una propiedad termodinámica extensiva,
v	Indica fase dc vapor
∞	Indica un valor para dilución infinita.

Subíndices

C	Denota un valor para un reservorio de calor frío

	Denota un valor para el estado crítico
cv	Denota un volumen de control
fs	Denota corrientes de flujo
H	Denota un valor para un reservorio de calor caliente
r	Denota un valor reducido

Letras griegas

α	Polarizabilidad
α,β	Como superíndices, identifican fases
β	Expansividad del volumen
Γ_i	Constante de integración
γ	Cociente de capacidades caloríficas C_P/C_V
γ_i	Coeficiente de actividad de la especie i en solución
ϵ	Profundidad del pozo en la función de potencial intermolecular
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío
ε	Coordenadas de reacción
η	Eficiencia
κ	Compresibilidad isotérmica
Π	Presión de dispersión en fase adsorbida
π	Número de fases (regla de las fases)
μ	Momento de dipolo
μ_i	Potencial químico de la especie i
ν_i	Número estequiométrico de la especie i
ρ	Densidad molar
ρ_c	Densidad crítica
ρ_r	Densidad reducida
σ	Diámetro de colisión molecular
τ	Tiempo
τ	Cociente de temperatura $\equiv T/T_0$ [$\equiv 1 - T_r$ en la ecuación (6.56)]
Φ_i	Cociente de coeficientes de fugacidad, definido por la ecuación (12.2)
ϕ_i	Coeficiente de fugacidad de la especie pura i
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidad de la especie i en solución
ϕ^0, ϕ^1	Funciones en la correlación generalizada de coeficientes de fugacidad
ω	Factor acéntrico

Notas

	Como superíndice, denota el estado estándar
$-$	La sobrebarra indica una propiedad parcial
	El sobrepunto señala una rapidez con respecto al tiempo
$\hat{}$	El circunflejo indica una propiedad en solución
Δ	Operador de diferencia

PREFACIO

El propósito de este libro es presentar la termodinámica desde el punto de vista de la ingeniería química. Las leyes de la termodinámica son universales, pero su enseñanza es más eficaz en el contexto de la disciplina que interesa al estudiante. Esta es la justificación para tener un texto exclusivo para ingenieros químicos, tal como lo ha sido en las cuatro ediciones anteriores, las cuales han estado en prensa por 47 años.

Al escribir este libro, los autores han buscado mantener el rigor característico del análisis termodinámico y, a la vez, proporcionar una presentación comprendida fácilmente por el estudiante promedio de licenciatura. La naturaleza del material incluido es introductoria, pero el desarrollo llega hasta el punto de permitir la aplicación a problemas importantes en la práctica de la ingeniería química. Por otra parte, el contenido es más que adecuado para un curso de un año a nivel licenciatura, así como lo suficientemente amplio para hacer del libro una referencia útil en cursos a nivel de posgrado y en la práctica profesional.

El estudiante que es nuevo en esta materia tiene por delante una tarea de descubrimiento muy intensa. Las ideas, términos y símbolos nuevos aparecen con una rapidez sorprendente. El reto, siempre presente, es reflexionar los temas hasta el punto de llegar a comprenderlos, adquirir la capacidad de razonamiento y aplicar este cuerpo fundamental de conocimiento a la solución de problemas prácticos. Por otro lado, el conocimiento ganado aquí aumentará y se refinará a medida que continúe la experiencia educativa.

Los primeros dos capítulos del libro presentan las definiciones básicas y el desarrollo de la primera ley, tal como ésta se aplica a procesos donde no hay flujo y a procesos sencillos con flujo estable. Los capítulos 3 y 4 estudian el comportamiento presión/volumen/temperatura de los fluidos y ciertos efectos caloríficos, lo que permite la aplicación temprana de la primera ley a problemas importantes de ingeniería. En el capítulo 5 se considera la segunda ley y algunas de sus aplicaciones. El estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos puros en el capítulo 6, conduce a la aplicación, en el siguiente capítulo, de las leyes primera y

segunda a procesos de flujo en general, y en los capítulos 8 y 9, a la producción de potencia y a los procesos de refrigeración. El resto de libro que tiene que ver con mezclas de fluidos, trata temas que son del dominio único de la termodinámica en ingeniería química. Los capítulos 10 y 11 proporcionan una exposición amplia sobre las propiedades termodinámicas de las mezclas de fluidos, así como sobre sus usos en el equilibrio vapor/líquido y en los procesos de mezclado. El capítulo 12 está dedicado a una presentación detallada del equilibrio vapor/líquido para sistemas donde las presiones son moderadas. El capítulo 13 estudia la aplicación de las ecuaciones de estado a cálculos termodinámicos, en particular en el equilibrio vapor/líquido, mientras que el capítulo 14 trata temas adicionales relacionados con el equilibrio de fases. El capítulo 15 contiene una presentación extensa del equilibrio en reacciones químicas. Finalmente, el capítulo 16 trata el análisis termodinámico de procesos reales, ofreciendo un panorama de mucho material de interés práctico.

Los autores desean dar las gracias a las contribuciones realizadas por los profesores Charles Muckenfuss, Debra L. Sauke y Eugene N. Dorsi, cuyos esfuerzos produjeron los programas de computadora para el cálculo de las propiedades termodinámicas del vapor y de las tablas de vapor del apéndice F. Agradecemos a todos aquellos que ofrecieron críticas detalladas y constructivas sobre la cuarta edición: Philip T. Eubank, Texas A&M University; Dana E. Knox, New Jersey Institute of Technology; Joseph C. Mullins, Clemson University y Bruce E. Poling, University of Toledo. Con respecto a la presente edición, apreciamos los esfuerzos tanto de Alan L. Myers, University of Pennsylvania, y de Keith E. Gubbins, Cornell University, quienes revisaron partes del manuscrito, como de John J. Hwalek, University of Maine, quien contribuyó como asesor en las soluciones con MathCad® del apéndice D.

J. M. Smith
H. C. Van Ness
M. M. Abbott

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 El ámbito de la termodinámica

La ciencia de la termodinámica nació en el siglo diecinueve como una necesidad de describir el funcionamiento de las máquinas de vapor y de establecer límites a lo que éstas podían hacer. Es así como el nombre mismo significa potencia generada por el calor, y sus aplicaciones iniciales fueron las máquinas térmicas, de las cuales la máquina de vapor es un ejemplo. Sin embargo, los principios observados como válidos para las máquinas pronto se generalizaron en postulados, los cuales se conocen ahora como la primera y segunda leyes de la termodinámica. Estas leyes no tienen demostración en el sentido matemático; su validez se sustenta en la ausencia de experiencia contraria a lo establecido por ellas. Así, la termodinámica forma parte, junto con la mecánica y el electromagnetismo, del conjunto de leyes básicas de la física.

A través de un proceso de deducción matemática, estas leyes conducen a un conjunto de ecuaciones que encuentran aplicación en todas las ramas de la ciencia y la ingeniería. El ingeniero químico debe enfrentar una gama muy amplia de problemas. Entre ellos se encuentra el cálculo de los requerimientos de calor y trabajo para procesos físicos y químicos, así como la determinación de las condiciones de equilibrio para reacciones químicas y para la transferencia de especies químicas entre fases.

Las consideraciones termodinámicas no establecen la *rapidez* con la que se llevan a cabo los procesos químicos o físicos. Esta rapidez depende tanto de las fuerzas impulsoras como de la resistencia. Aunque las fuerzas impulsoras son variables termodinámicas, las resistencias no lo son. Ningún planteamiento termodinámico, que es una formulación de una propiedad macroscópica, puede revelar los mecanismos microscópicos (moleculares) de los procesos físicos o químicos. Por otra parte, el conocimiento del comportamiento microscópico de la materia puede ser útil en el cálculo de propiedades termodinámicas. Los valores de las propiedades son esenciales para la aplicación práctica de la termodinámica. El ingeniero

Tabla 1.1: Prefijos para unidades SI

Múltiplo	Prefijo	Símbolo
10^{-9}	nano	n
10^{-6}	micro	μ
10^{-3}	mili	m
10^{-2}	centi	c
10^{3}	kilo	k
10^{6}	mega	M
10^{9}	giga	G

químico debe tratar con muchas especies químicas así como con las mezclas de ellas, y a menudo no están disponibles datos experimentales. Por fortuna, en ausencia de datos experimentales, las correlaciones generalizadas obtenidas a partir de una base de datos limitada proporcionan las estimaciones necesarias.

La aplicación de la termodinámica a cualquier problema real comienza con la identificación de un cuerpo particular de materia como foco de atención. Este cuerpo de materia recibe el nombre de *sistema, y* el estado termodinámico de éste se define en términos de unas cuantas propiedades macroscópicas medibles. Estas propiedades dependen de las *dimensiones* fundamentales utilizadas en ciencia, de las cuales la longitud, el tiempo, la masa, la temperatura y la cantidad de sustancia son las de mayor interés.

1.2 Dimensiones y unidades

Las dimensiones *fundamentales* son ***primitivas,*** reconocidas mediante nuestras percepciones sensoriales y no definibles en términos de algo más simple. Su uso, sin embargo, requiere la definición de escalas de medición arbitrarias, divididas en *unidades* de tamaño específico. Las unidades primarias están dadas por un acuerdo internacional, y aparecen codificadas como el Sistema Internacional de Unidades (abreviado SI, de Système International) .

El *segundo, cuyo* símbolo es s y que es la unidad SI de tiempo, es la duración de 9 192 631 770 ciclos de la radiación asociada con una transición determinada del átomo de cesio. El *metro,* con símbolo m, es la unidad fundamental de longitud y se define como la distancia que la luz recorre en el vacío durante 1/299 792 458 de segundo. El *kilogramo*, símbolo kg, es la masa de un cilindro de platino/iridio que se guarda en el International Bureau of Weights and Measures en Sèvres, Rancia. La unidad de temperatura es el *kelvin*, con símbolo K, el cual es igual a 1/ 273.16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. En la sección 1.4 se brinda un estudio más detallado de la temperatura, que es la dimensión característica de la termodinámica. La medida de la cantidad de sustancia es el *mol*, cuyo símbolo es mol, definida como la cantidad de sustancia representada por

tantas entidades elementales (por ejemplo, moléculas) equivalentes a la cantidad de átomos que existen en 0.012 kg de carbono 12. Lo anterior es lo que se conoce como "gramo mol", empleado comúnmente por los químicos.

Los múltiplos y submúltiplos decimales de las unidades SI están indicados por prefijos. En la tabla 1.1 aparecen los de uso más común. Es así como el centímetro está dado como 1 cm $= 10^{-2}$ m, y 10^3 g = 1 kg.

Otros sistemas de unidades, tales como el sistema inglés de ingeniería, emplean unidades que están relacionadas con las del sistema SI mediante factores de conversión fijos. Así, el pie (ft) se define como 0.3048 m, la libramasa (Ib,) como 0.45359237 kg y la libra mol (lb mol) como 453.59237 mol.

1.3 Fuerza

La unidad de fuerza del SI *es* el *newton*, con símbolo N, obtenida de la segunda ley de Newton, la cual expresa la fuerza F como el producto de la masa *m* y la aceleración a:

$$F = m\,a$$

El newton se define como la fuerza que cuando se aplica a una masa de 1 kg produce una aceleración de 1 m s^{-2}; por tanto, el newton es una unidad ***derivada*** que representa 1 kg m s^{-2}.

En el sistema inglés de unidades de ingeniería, la fuerza se considera como una dimensión independiente adicional junto con la longitud, el tiempo y la masa. La libra *fuerza* (lb_f) se define como la fuerza que acelera una libra *masa* 32.1740 pies por segundo por segundo. En este caso, la ley de Newton debe incluir una constante de proporcionalidad dimensional para reconciliarse con esta definición. Así

$$F = \frac{1}{g_c}\,ma$$

donde]

$$1(\mathrm{lb_f}) = \frac{1}{g_c} \times 1(\mathrm{lb_m}) \times 32.1740(\mathrm{ft})(\mathrm{s})^{-2}$$

Y

$$g_c = 32.1740(\mathrm{lb_m})(\mathrm{ft})(\mathrm{lb_f})^{-1}(\mathrm{s})^{-2}$$

'Donde se emplean unidades que no son SI (por ejemplo, unidades inglesas), los paréntesis encierran las abreviaturas de todas las unidades.

La libra *fuerza* equivale a 4.4482216 N.

Puesto que la fuerza y la masa son conceptos diferentes, una libra *fuerza* y una libra masa son cantidades diferentes y sus unidades no se cancelan entre sí. Cuando una ecuación contiene ambas unidades, (lb_f) y (Ib,), la constante dimensional g_c también debe aparecer en la ecuación para hacer que ésta sea dimensionalmente correcta.

El ***peso*** es una propiedad que se refiere a la fuerza de gravedad que actúa sobre un cuerpo y, por tanto, se expresa de manera correcta en newtons o en libras *fuerza*. Desafortunadamente, los estándares de masa a menudo se conocen como "pesos", y el uso de una balanza para comparar masas recibe el nombre de "pesar." Así, es necesario discernir del contexto lo que se quiere dar a entender, fuerza o masa, cuando se hace uso de la palabra "peso" de una manera casual o informal.

Ejemplo 1.1 Un astronauta pesa 730 N en Houston, Texas, donde la aceleración local de la gravedad es g $= 9.792$ m s^{-2}. ¿Cuál es la masa y el peso del astronauta en la luna, donde g = 1.67 m s^{-2}?

SOLUCIÓN Sea a = g, con la siguiente forma de la ley de Newton

$$F = mg$$

de aquí que

$$m = \frac{F}{g} = \frac{730 \text{ N}}{9.792 \text{ m s}^{-2}} = 74.55 \text{ N m}^{-1} \text{s}^2$$

Puesto que el newton N tiene las unidades kg m s^{-2},

$$m = 74.55 \text{ kg}$$

Esta masa del astronauta es independiente de la posición, pero el ***peso*** depende de la aceleración local de la gravedad. Por tanto, el peso del astronauta en la luna es

$$F(\text{luna}) = mg(\text{luna}) = 74.55 \text{ kg} \times 1.67 \text{ m s}^{-2}$$

o

$$F(\text{luna}) = 124.5 \text{ kg m s}^{-2} = 124.5 \text{ N}$$

El uso del sistema inglés de unidades de ingeniería requiere la conversión del peso del astronauta a (lb_f) y de los valores de g a $(ft)(s)^{-2}$. Ya que 1 N equivale a $0.224809(lb_f)$ y 1 m a 3.28084(ft), se tiene que

$$\text{Peso del astronauta en Houston} = 164.1(\text{lb}_f)$$

$$g(\text{Houston}) = 32.13 \quad \text{y} \quad g(\text{luna}) = 5.48(\text{ft})(\text{s})^{-2}$$

Con esto, de la ley de Newton,

$$m = \frac{Fg_c}{g} = \frac{164.1(\text{lb}_f)\times 32.1740(\text{lb}_m)(\text{ft})(\text{lb}_f)^{-1}(\text{s})^{-2}}{32.13(\text{ft})(\text{s})^{-2}}$$

$$m = 164.3(\text{lb}_m)$$

La masa del astronauta en (Ib,) y su peso en (lb_f) en Houston son numéricamente casi los mismos, pero en la luna éste no es el caso:

$$F(\text{luna}) = \frac{mg(\text{luna})}{g_c} = \frac{(164.3)(5.48)}{32.1740} = 28.0(\text{lb}_f)$$

1.4 Temperatura

En general, lo común es medir la temperatura con termómetros de vidrio llenos de líquido, en los que el líquido se expande cuando se calienta. Así es como un tubo uniforme, lleno parcialmente con mercurio, alcohol o algún otro fluido, puede indicar el grado de "calentamiento" por la longitud de la columna de fluido. Sin embargo, la asignación de valores numéricos al grado de calentamiento se hace mediante una definición arbitraria.

Para la escala Celsius, el punto del hielo fundente (punto de congelación del agua saturada con aire a presión atmosférica estándar) es cero, y el punto de vapor (punto de ebullición del agua pura a presión atmosférica estándar) es 100. Al termómetro se le puede dar una escala numérica sumergiéndolo en un baño de hielo y poniendo una marca para el cero en el nivel donde se encuentra el fluido, y después colocándolo en agua hirviendo y haciendo una marca para el 1 OO a este mayor nivel del fluido. La distancia entre las dos marcas se divide en 100 espacios iguales denominados *grados.* Pueden marcarse otros espacios de igual tamaño por debajo de cero y por encima de 100 para extender el rango del termómetro.

Todos los termómetros, sin importar el fluido, proporcionan la misma lectura en 0 y 100 si se calibran con el método descrito, pero lo usual es que en los demás puntos las lecturas no correspondan debido a que los fluidos cambian en cuanto a sus características de dilatación. Puede hacerse una selección arbitraria del fluido y para muchos propósitos será completamente satisfactoria. Sin embargo, como se mostrará, la escala de temperatura del sistema SI, con el kelvin, símbolo K, como unidad, está basada en el gas ideal como fluido termométrico. Puesto que la definición de esta escala depende de las propiedades de los gases, su estudio detallado se hará en el capítulo 3. Sin embargo, nótese que como escala absoluta, ésta depende del concepto de un límite inferior de temperatura.

Las temperaturas Kelvin tienen el símbolo *T*. Las temperaturas Celsius, con símbolo t, están relacionadas con las temperaturas Kelvin por

$$t°\text{C} = T\ \text{K} - 273.15$$

La unidad de temperatura Celsius es el grado Celsius, °C, igual en magnitud al kelvin. Sin embargo, las temperaturas de la escala Celsius son 273.15 grados menores que las de la escala Kelvin. Lo anterior significa que el límite inferior de la temperatura, denominado cero absoluto de la escala Kelvin, ocurre en –273.15°C.

En la práctica ésta *es* la *Escala Internacional de Temperatura de 1990* (ITS-90), la cual se emplea para la calibración de instrumentos científicos e industriales.[2] La elección de esta escala se ha hecho para que las temperaturas medidas sean aproximadamente cercanas a las temperaturas de gas ideal; las diferencias están dentro de los límites de la exactitud con la que actualmente puede hacerse la medición. La ITS-90 se basa en los valores asignados de temperatura para varios estados de equilibrio cuya medición es reproducible ***(puntos fijos),*** así como en *instrumentos estándar* calibrados en dichas temperaturas. La interpolación entre las temperaturas de punto fijo está dada por fórmulas que establecen la relación entre las temperaturas de los instrumentos estándares y los valores de la ITS-90. Los puntos fijos están especificados como estados de equilibrio de fases de sustancias puras. El termómetro de resistencia de platino es un ejemplo de un instrumento estándar y se emplea para temperaturas que van desde –259.35°C (punto triple del hidrógeno) hasta 961.78°C (punto de solidificación de la plata).

Además de las escalas Kelvin y Celsius, existen otras dos que emplean los ingenieros en Estados Unidos: la escala Rankine y la escala Fahrenheit. La escala Rankine está relacionada directamente con la Kelvin por

$$T(\mathrm{R}) = 1.8T \ \mathrm{K}$$

y es una escala absoluta.

La escala Fahrenheit está relacionada con la Rankine por una ecuación análoga a la relación que existe entre las escalas Celsius y Kelvin.

$$t(^\circ\mathrm{F}) = T(\mathrm{R}) \quad 459.67$$

Es así como el límite inferior de la escala Fahrenheit es –459.67(°F). La relación entre las escalas Fahrenheit y Celsius está dada por

$$t(^\circ\mathrm{F}) = 1.8t^\circ\mathrm{C} + 32$$

Por consiguiente, el punto de congelación del agua es 32(°F) y el punto de ebullición normal es 212(°F).

El grado Celsius y el Kelvin representan el mismo *intervalo* de temperatura; lo mismo sucede con los grados Eàhrenheit y el rankine. La figura 1.1 muestra las relaciones que existen entre las cuatro escalas de temperatura. En termodinámica, cuando se habla de una temperatura sin referencia siempre se remite a temperatura absoluta.

[2] El texto, en inglés, de la definición de la ITS-90 está dado por H. Preston-Thomas, *Metrologia*, vol. 27, pp. 3-10, 1990.

1.5 Cantidades definidas; volumen

En el sistema internacional de unidades, la fuerza se define mediante la ley de Newton. Existen otras cantidades adicionales que encuentran un uso frecuente en las aplicaciones de la termodinámica. Algunas, como el volumen, son tan comunes que casi no necesitan definición. Otras requieren una explicación detallada, y son las que se estudian en las siguientes secciones.

El volumen es una cantidad que representa el producto de tres longitudes. El volumen de una sustancia, al igual que su masa, depende de la cantidad de material considerada. Por otra parte, el volumen específico o molar, V, está definido como el volumen por unidad de masa o por mol y, por tanto, es independiente de la cantidad total de material considerada. La densidad ρ es el recíproco del volumen específico 0 molar.

1.6 Presión

La presión P ejercida por un fluido sobre una superficie está definida como la fuerza normal ejercida por el fluido por unidad de área de la superficie. Si la fuerza se mide en N y el área en m^2, la unidad es entonces el newton por metro cuadrado N m^{-2} o pascal, cuyo símbolo es Pa, y es la unidad básica de presión del SI. En el sistema inglés de ingeniería, la unidad más común es la libra *fuerza* por pulgada cuadrada (psi).

El estándar primario para la medición de la presión se obtiene a partir de la definición de ésta. Para ello se equilibra una fuerza conocida con la presión de un

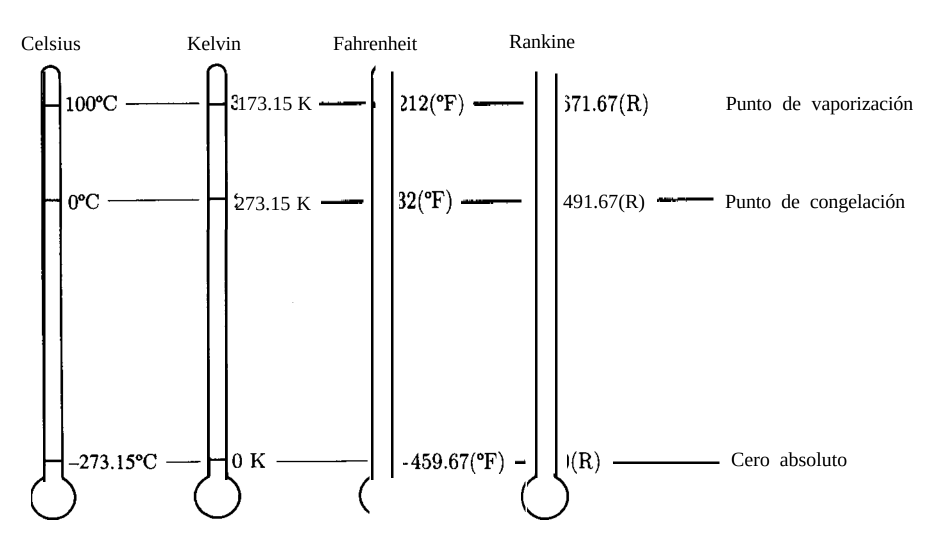


Figura 1.1: Relaciones entre escalas de temperatura.

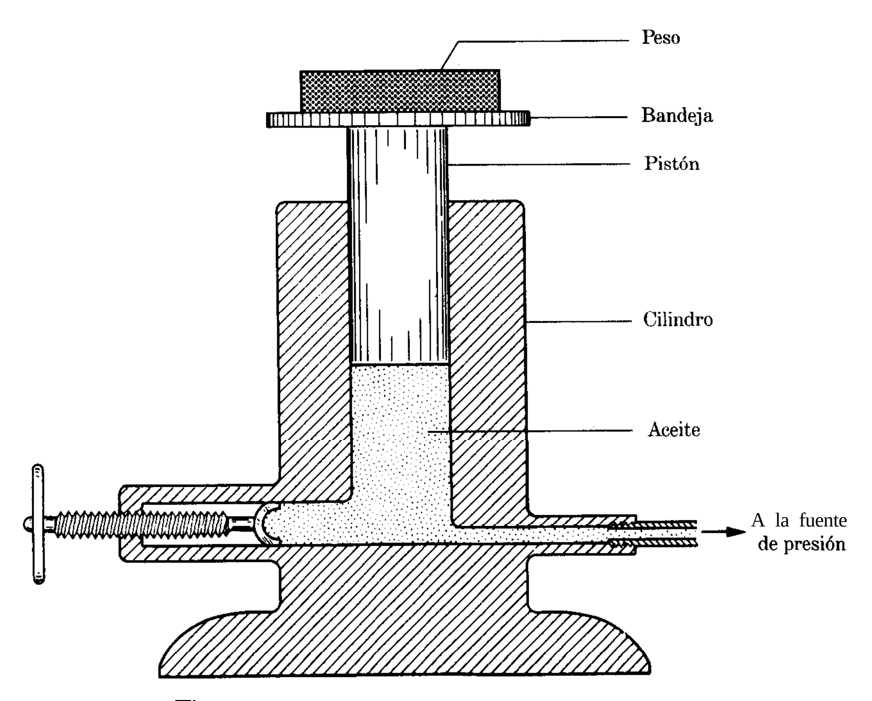


Figura 1.2: Manómetro de peso muerto.

fluido que actúa sobre un área conocida; de aquí que $P \equiv F/A$. El instrumento que proporciona esta medición directa es el manómetro de peso muerto. En la figura 1.2 se muestra un diseño sencillo de este manómetro. El pistón se ajusta de manera cuidadosa en el cilindro, de modo que el juego sea muy pequeño. A continuación se ponen pesos en la bandeja hasta que la presión del aceite, la cual tiende a hacer que se levante el pistón, quede equilibrada por la fuerza de gravedad sobre el pistón y todo lo que éste soporta. Con la fuerza de gravedad dada por la ley de Newton, la presión del aceite es

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A}$$

donde m es la masa del pistón, la bandeja y los pesos, g es la aceleración local de la gravedad, y A es el área de sección transversal del pistón. Los manómetros de uso más común, como los de Bourdon, están calibrados por comparación con los manómetros de peso muerto.

Puesto que una columna vertical de un fluido dado bajo la influencia de la gravedad ejerce una presión en su base en proporción directa con la altura de la columna, la presión también se expresa como la altura equivalente de una columna de fluido. Ésta es la base para el empleo de manómetros en la medición de la presión. La conversión de la altura a fuerza por unidad de área se desprende

de la ley de Newton aplicada a la fuerza de gravedad que actúa sobre la masa de fluido en la columna. La masa está dada por

$$m = Ah\rho$$

donde A es el área de sección transversal de la columna, h es la altura de ésta y ρ es la densidad del fluido. Por tanto,

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{Ah\rho g}{A} = h\rho g$$

La presión que corresponde a una altura de fluido está determinada por la densidad del fluido (la cual depende de éste y de la temperatura) y de la aceleración local de la gravedad. El (torr) es la presión equivalente de 1 milímetro de mercurio a 0°C en un campo gravitacional estándar, y es igual a 133.322 Pa.

Otra unidad de presión es la atmósfera estándar (atm), que es la presión promedio aproximada ejercida por la atmósfera de la tierra a nivel del mar, definida como 101325 Pa, 101.325 kPa, o 0.101325 MPa. El bar, que es una unidad SI definida como 10^5 Pa, es igual a 0.986923(atm).

La mayoría de los manómetros proporcionan lecturas que son la diferencia entre la presión de interés y la presión atmosférica de los alrededores. Estas lecturas se conocen como presiones ***manométricas,*** y pueden convertirse a presiones ***absolutas*** al sumarles la presión barométrica. En los cálculos termodinámicos deben emplearse presiones absolutas.

Ejemplo 1.2 Se utiliza un manómetro de peso muerto con un pistón que tiene un diámetro de 1 cm para medir presiones con mucha exactitud. En una medición en particular, una masa de 6.14 kg (incluidos el pistón y la bandeja) logra el equilibrio. Si la aceleración local de la gravedad es 9.82 m s^{-2}, ¿cuál es la presión ***manométrica*** medida? Si la presión barométrica es 748(torr), ¿cuál es la presión ***absoluta?***

SOLUCIÓN La fuerza ejercida por la gravedad sobre el pistón, la bandeja y las pesas es

$$F = mg = (6.14)(9.82) = 60.295 \text{ N}$$

$$\text{Presión manométrica} = \frac{F}{A} = \frac{60.295}{(1/4)(\pi)(1)^2} = 76.77 \text{ N cm}^{-2}$$

Por tanto, la presión absoluta es

$$P = 76.77 + (748)(0.013332) = 86.74 \text{ N cm}^{-2}$$

$$P = 867.4 \text{ kPa}$$

Ejemplo 1.3 La lectura a 27°C de un manómetro lleno con mercurio es 60.5 cm. La aceleración local de la gravedad es 9.784 m s^{-2}. ¿Cuál es la presión a la que corresponde esta altura?

SOLUCIÓN Recuérdese la ecuación

$$P = h \rho g$$

A 27°C la densidad del mercurio es 13.53 g cm^{-3}. Entonces

$$P = 60.5 \text{ cm} \times 13.53 \text{ g cm}^{-3} \times 9.784 \text{ m s}^{-2} = 8\,009 \text{ g m s}^{-2} \text{ cm}^{-2}$$

o

$$P = 8.009 \text{ kg m s}^{-2} \text{ cm}^{-2} = 8.009 \text{ N cm}^{-2} = 80.09 \text{ kPa} = 0.8009 \text{ bar}$$

1.7 Trabajo

Cada vez que una fuerza actúa a lo largo de una distancia, se realiza trabajo W. Por definición, la cantidad de trabajo está dada por la ecuación

$$dW = F\,dl \tag{1.1}$$

donde F es el componente de la fuerza que actúa a lo largo de la línea de desplazamiento dl. Cuando se integra esta expresión, lo que se tiene es el trabajo de un proceso finito. Por convención, el trabajo se considera como positivo cuando el desplazamiento está en la misma dirección que la fuerza aplicada, y negativo cuando ambos tienen direcciones opuestas.

En termodinámica es frecuente encontrar el trabajo que acompaña al cambio en el volumen de un fluido. Considérese la compresión o expansión de un fluido en un cilindro provocada por el movimiento del pistón. La fuerza ejercida por el pistón sobre el fluido es igual al producto del área del pistón y la presión del fluido. El desplazamiento del pistón es igual al cambio en el volumen del fluido dividido entre el área del pistón. Por consiguiente, la ecuación (1.1) se convierte en

$$dW = -PA\,d\frac{V}{A}$$

o, puesto que A es constante,

$$dW = -P\,dV \tag{1.2}$$

Al integrar,

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV \tag{1.3}$$

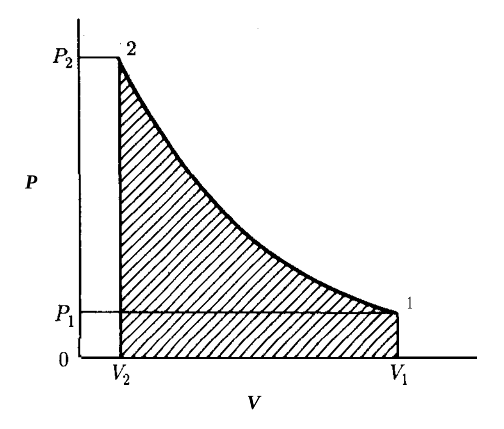


Figura 1.3: Diagrama *PV.*

En estas ecuaciones el signo menos se incluye para que éstas cumplan con la convención del signo adoptada para el trabajo. Cuando el pistón se mueve dentro del cilindro comprimiendo al fluido, la fuerza aplicada y su desplazamiento están en la misma dirección, por tanto, el trabajo es positivo. El signo menos es necesario debido a que el cambio en el volumen es negativo. Para un proceso de expansión, la fuerza aplicada y su desplazamiento tienen direcciones opuestas. En este caso el cambio en el volumen es positivo y se requiere del signo menos para hacer que el trabajo sea negativo.

La ecuación (1.3) expresa el trabajo hecho por un proceso finito de compresión 0 expansión.[3] Considérese la compresión de un gas desde un volumen inicial V_1 a presión P_1 hasta un volumen V_2 a presión P_2 a lo largo de la trayectoria que va del punto 1 al punto 2, mostrada en la figura 1.3. Esta trayectoria relaciona la presión en cualquier punto con el volumen durante todo el proceso. El trabajo requerido por el proceso está dado por la ecuación (1.3) y representado en la figura 1.3 por el área bajo la curva. La unidad de trabajo SI es el newton-metro o joule, con símbolo J. En el sistema inglés de unidades de ingeniería, la unidad más utilizada es el pie-libra *fuerza* (ft lb_f).

1.8 Energía

El principio general de la conservación de la energía fue establecido alrededor de 1850. El germen de este principio, tal como se aplica a la mecánica, estaba ya implícito en los trabajos de Galileo (1564-1642) e Isaac Newton (1642-1726). Por otra parte, el principio se desprende directamente de la segunda ley de movimiento de Newton una vez que el trabajo se define como el producto de la fuerza y el

[3] Sin embargo, como se explicará en la sección 2.9, esto sólo puede aplicarse en circunstancias especiales.

desplazamiento. Cuando un cuerpo de masa m, sobre el que actúa una fuerza F, se desplaza una distancia dl durante un intervalo diferencial de tiempo dt, el trabajo realizado está dado por la ecuación (1.1). Si esta ecuación se combina con la que corresponde a la segunda ley de Newton, entonces se convierte en

$$dW = ma\,dl$$

Por definición, la aceleración es $a = du/dt$, donde u es la velocidad del cuerpo. Por tanto,

$$dW = m\,\frac{du}{dt}\,dl$$

la cual puede escribirse como

$$dW = m\,\frac{dl}{dt}\,du$$

Puesto que la definición de velocidad es $u = dl/dt$, la expresión para el trabajo se convierte en

$$dW = mu\,du$$

La ecuación anterior puede integrarse para un cambio finito en la velocidad, de u_1 a u_2:

$$W = m\int_{u_1}^{u_2} u\,du = m\left(\frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2}\right)$$

0

$$W = \frac{mu_2^2}{2} - \frac{mu_1^2}{2} = \Delta\left(\frac{mu^2}{2}\right) \tag{1.4}$$

Cada una de las cantidades $\frac{1}{2}mu^2$ de la ecuación (1.4) es una ***energía cinética,*** término introducido por Lord Kelvin[4] en 1856. Así, por definición,

$$E_K \equiv \frac{1}{2}\,mu^2 \tag{1.5}$$

[4]Lord Kelvin, o William Thomson (1824-1907), fue un físico inglés quien, junto con el físico alemán Rudolf Clausius (1822-1888), sentó los fundamentos de la ciencia moderna de la termodinámica.

La ecuación (1.4) muestra que el trabajo hecho sobre un cuerpo que se acelera a partir de una velocidad inicial u_1 hasta una velocidad final u_2, es igual al cambio de energía cinética del cuerpo. En sentido opuesto, si el cuerpo en movimiento es desacelerado por la acción de una fuerza resistiva, el trabajo hecho *por* el cuerpo es igual al cambio en su energía cinética. En el sistema de unidades SI con la masa en kg y la velocidad en $m s^{-1}$, la energía cinética E_K tiene las unidades de kg m^2 s^{-2}. Puesto que el newton es una unidad compuesta, kg m s^{-2}, E_K se mide en newton-metros o joules. De acuerdo con la ecuación (1.4), ésta es la unidad de trabajo.

En el sistema inglés de unidades de ingeniería, la energía cinética se expresa como $\frac{1}{2}\, mu^2/g_c$, donde g_c tiene el valor 32.1740 y las unidades $(lb_m)(ft)(lb_f)^{-1}(s)^{-2}$. Por tanto, la unidad de energía cinética en este sistema es

$$E_K = \frac{mu^2}{2g_c} = \frac{(lb_m)(ft)^2(s)^{-2}}{(lb_m)(ft)(lb_f)^{-1}(s)^{-2}} = (ft\ lb_f)$$

En este caso, la consistencia dimensional requiere la inclusión de g_c.

Si un cuerpo de masa m se levanta de una altura inicial z_1 a una altura final z_2, debe ejercerse una fuerza al menos igual al peso del cuerpo para hacer esto, y esta fuerza debe actuar a través de la distancia $z_2 - z_1$. Puesto que el peso del cuerpo es la fuerza de gravedad sobre él, la fuerza mínima requerida está dada por la ley de Newton como

$$F = ma = mg$$

donde g es la aceleración local de la gravedad. El trabajo mínimo necesario para levantar el cuerpo es el producto de esta fuerza y el cambio en la altura:

$$W = F(z_2 - z_1) = mg(z_2 - z_1)$$

o

$$W = mz_2\, g - mz_1\, g = \Delta(mzg) \tag{1.6}$$

De la ecuación (1.6) se observa que el trabajo hecho sobre el cuerpo al levantarlo es igual al cambio en la cantidad mzg. En sentido opuesto, si el cuerpo desciende con una fuerza en contra igual a su peso, el trabajo hecho *por* el cuerpo es igual al cambio en la cantidad **mzg.** La ecuación (1.6) es similar en forma a la (1.4), y ambas muestran que el trabajo realizado es igual al cambio en una cantidad que describe la condición del cuerpo en relación con sus alrededores. En cada caso el trabajo realizado puede recuperarse rever-tiendo el proceso y regresando el cuerpo a su condición original. Esta observación conduce con naturalidad a la idea de que, si el trabajo hecho sobre un cuerpo en aceleración o en ascenso puede recuperarse después, entonces el cuerpo, en virtud de su velocidad o altura, contiene la capacidad para hacer trabajo. Este concepto ha demostrado ser tan útil en la mecánica de cuerpos rígidos que, a la capacidad dé un cuerpo para hacer trabajo,

se le dio el nombre de *energía*, palabra derivada de un vocablo griego que significa "en trabajo". De aquí que se diga que el trabajo necesario para acelerar un cuerpo produzca un cambio en ***su energía cinética, o***

$$W = \Delta E_K = \Delta \left(\frac{mu^2}{2} \right)$$

y que el trabajo hecho para elevar un cuerpo produzca un cambio en su ***energía potencial, 0***

$$W = \Delta E_P = \Delta(mzg)$$

Por tanto, la energía potencial[5] se define como

$$E_P \equiv mzg \qquad (1.7)$$

En el sistema SI de unidades con la masa en kg, la altura en m y la aceleración de la gravedad en m s^{-2}, la energía potencial tiene unidades de kg $m^2 s^{-2}$, que es newton-metro o joule, la unidad de trabajo de acuerdo con la ecuación (1.6).

En el sistema inglés de unidades de ingeniería, la energía potencial se expresa como mzg/g_c. Por consiguiente, la unidad de energía potencial de este sistema es

$$E_P = \frac{mzg}{g_c} = \frac{(\text{lb}_m)(\text{ft})(\text{ft})(\text{s})^{-2}}{(\text{lb}_m)(\text{ft})(\text{lb}_f)^{-1}(\text{s})^{-2}} = (\text{ft lb}_f)$$

De nuevo, debe incluirse la constante g_c para lograr la consistencia dimensional.

En cualquier análisis de un proceso físico, se hace un intento por encontrar o definir cantidades que permanezcan constantes sin importar los cambios que ocurran en el proceso. Una de estas cantidades, y que fue reconocida tempranamente en el desarrollo de la mecánica, es la masa. La gran utilidad de la ley de la conservación de la masa sugiere que otros principios de conservación pueden tener un valor comparable. Así es como el desarrollo del concepto de energía conduce de manera lógica al principio de su conservación en procesos mecánicos. Si un cuerpo recibe cierta energía al elevarlo, entonces el cuerpo debe conservarla o retenerla hasta que lleve a cabo el trabajo que es capaz de hacer. Un cuerpo elevado, al cual se le permite caer libremente, debe ganar en energía cinética lo que pierde en energía potencial, de modo que su capacidad para hacer trabajo permanezca sin cambio. Para un cuerpo en caída libre,

$$\Delta E_K + \Delta E_P = 0$$

[5]Este término fue propuesto por primera vez en 1853 por el ingeniero escocés William Rankine (1820-1872).

o

$$\frac{mu_2^2}{2} - \frac{mu_1^2}{2} + mz_2 g - mz_1 g = 0$$

La validez de esta ecuación se ha confirmado en una infinidad de experimentos. El éxito en la aplicación a cuerpos en caída libre condujo a la generalización del principio de conservación de la energía para todos los ***procesos puramente mecánicos.*** Pronto se obtuvo una evidencia experimental muy grande para justificar esta generalización.

Existen otras formas posibles de energía mecánica además de la cinética y la potencial gravitacional. La más obvia es la energía potencial de una configuración. Cuando se comprime un resorte, el trabajo lo hace una fuerza externa. Puesto que después el resorte puede hacer este trabajo contra una fuerza resistiva, entonces el resorte tiene capacidad para hacer trabajo. Esta es la energía potencial de la configuración. En una banda elástica estirada también existe la misma energía para hacer trabajo, al igual que en una barra de metal deformada en la región elástica.

La generalidad del principio de conservación de la energía en mecánica aumenta si el trabajo mismo se considera como una forma de energía. Es evidente que lo anterior es completamente permisible, ya que los cambios en energía tanto cinética como potencial son iguales al trabajo hecho para producirlos [ecuaciones (1.4) y (1.6)]. Sin embargo, el trabajo es energía en tránsito y nunca se considera como residente en un cuerpo. Cuando se hace trabajo y éste no aparece al mismo tiempo como trabajo en otra parte, entonces se convierte en otra forma de energía.

El cuerpo o ensamble sobre el cual se dirige la atención recibe el nombre de ***sistema.*** Todo lo demás son los ***alrededores.*** Cuando se hace trabajo, éste es realizado por los alrededores sobre el sistema, o viceversa, y la energía se transfiere de los alrededores al sistema o al revés. Es sólo durante esta transferencia en la que existe la forma de energía conocida como trabajo. En contraste, la energía potencial y cinética reside en el sistema. Sin embargo, sus valores se miden con respecto a los alrededores, esto es, la energía cinética depende de la velocidad con respecto a los alrededores y la energía potencial depende de la altura con respecto a un nivel de referencia. Los ***cambios*** en la energía cinética y potencial no dependen de estas condiciones de referencia, siempre y cuando éstas sean fijas.

Ejemplo 1.4 Un elevador con masa de 2 500 kg descansa a un nivel de 10 m por encima de la base del pozo del elevador. El elevador sube 100 m con respecto a la base del pozo cuando el cable que lo sostiene se rompe. El elevador cae libremente hasta la base del pozo, donde golpea un resorte muy fuerte. El resorte está diseriado para poner al elevador en reposo, por medio de un dispositivo de trampa, y mantenerlo en la posición que corresponde a la máxima compresión del resorte. Suponiendo que todo el proceso se lleva a cabo sin fricción, y tomando $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$, calcule:

a) La energía potencial del elevador en su posición inicial con respecto a la base del pozo.

b) El trabajo **hecho para subir el** elevador.

c) La energía potencial del elevador en su posición más alta en relación con la base del pozo.

d) La velocidad y energía cinética del elevador justo antes de golpear el resorte.

e) La energía potencial del resorte comprimido.

f) La energía del sistema formado por el elevador y el resorte 1) al inicio del proceso, 2) cuando el elevador alcanza su altura máxima, 3) justo antes de que el elevador golpee el resorte y 4) después de que el elevador entra en reposo.

SOLUCIÓN El subíndice 1 denotará las condiciones iniciales; el subíndice 2, las condiciones cuando el elevador se encuentra en la posición más alta; y el subíndice 3 las condiciones justo antes de que el elevador golpee el resorte.

a) Por la ecuación (1.7),

$$E_{P_1} = mz_1g = (2\,500)(10)(9.8) = 245\,000 \text{ J}$$

b) Por la ecuación (1.1),

$$W = \int_{z_1}^{z_2} F\,dl = \int_{z_1}^{z_2} mg\,dl = mg(z_2 - z_1)$$

de aquí que

$$W = (2\,500)(9.8)(100 - 10) = 2\,205\,000 \text{ J}$$

c) De acuerdo con la ecuación (1.7),

$$E_{P_2} = mz_2g = (2\,500)(100)(9.8) = 2\,450\,000 \text{ J}$$

Note que $W = E_{P_2} - E_{P_1}$.

d) Del principio de conservación de la energía mecánica, la suma de los cambios de energía cinética y potencial durante el proceso de ir de las condiciones 2 a 3 es cero; esto es,

$$\Delta E_{K_{2\to3}} + \Delta E_{P_{2\to3}} = 0$$

o

$$E_{K_3} - E_{K_2} + E_{P_3} - E_{P_2} = 0$$

Sin embargo, E_{K_2} y E_{P_3} son cero. Por tanto,

$$E_{K_3} = E_{P_2} = 2\,450\,000 \text{ J}$$

Puesto que $E_{K_3} = \frac{1}{2} mu_3^2$,

$$u_3^2 = \frac{2E_{K_3}}{m} = \frac{(2)(2\,450\,000)}{2\,500}$$

de donde

$$u_3 = 44.27 \text{ m s}^{-1}$$

e) Puesto que la suma de los cambios en la energía potencial del resorte y la energía cinética del elevador debe ser cero,

$$\Delta E_P \text{ (resorte)} + \Delta E_K \text{ (elevador)} = 0$$

La energía potencial inicial del resorte y la energía cinética final del elevador son cero; por consiguiente, la energía potencial final del resorte debe ser igual a la energía cinética del elevador justo antes de que golpee el resorte. Por tanto, la energía potencial final del resorte es 2 450 000 J.

f) Si se toman el elevador y el resorte juntos como el sistema, la energía inicial del sistema es la energía potencial del elevador o 245 000 J. La energía total del sistema puede cambiar sólo si se transfiere trabajo entre él y los alrededores. A medida que el elevador sube, los alrededores hacen un trabajo de 2 205 000 J sobre el sistema. En consecuencia, la energía del sistema cuando el elevador llega a su altura máxima es 245 000 + 2 205 000 = 2 450 000 J. Los cambios siguientes ocurren completamente dentro del sistema, sin ninguna transferencia de trabajo entre éste y los alrededores. De aquí que la energía total del sistema permanezca constante, en 2 450 000 J. Esta sólo cambia de energía potencial de posición (altura) del elevador a energía cinética del elevador y de aquí, a energía potencial de configuración en cl resorte.

Este ejemplo ilustra la aplicación de la ley de conservación de la energía mecánica. Sin embargo, se supone que todo el proceso ocurre sin fricción; los resultados obtenidos sólo son exactos para procesos idealizados, como éste.

Durante el periodo de desarrollo de la ley de la conservación de la energía mecánica, no se reconocía en general que el calor fuese una forma de energía, pero se le consideraba como un fluido indestructible denominado calórico. Este concepto estaba establecido de manera muy firme, de modo que por muchos años no se hizo ninguna conexión entre el calor resultante de la fricción y las formas de energía establecidas. Por tanto, la aplicación de la ley de conservación de la energía quedó limitada a su aplicación a procesos mecánicos sin fricción. Esta limitación no es necesaria; en la actualidad el calor, al igual que el trabajo, se considera como energía en tránsito, un concepto que ganó aceptación después de 1850, en gran medida por los experimentos realizados por J.P. Joule (1818-1889), un fabricante de cerveza de Manchester, Inglaterra. En el capítulo 2 se consideran con detalle estos experimentos, pero primero se examinarán algunas características del calor.

1.9 Calor

De la experiencia se sabe que un objeto caliente que entra en contacto con uno frío sc enfría, mientras que el objeto frío se calienta. Un punto de vista razonable es que algo se transfiere del objeto caliente al frío, y ese algo es lo que se llama calor, Q.[6] Así sc

[6]Un punto de vista igualmente razonable es considerar que se transfiere "frío" de un objeto frío a otro caliente.

afirma que el calor siempre fluye de una temperatura mayor hacia otra menor. Lo anterior conduce al concepto de temperatura como la fuerza necesaria para transferir energía en forma de calor. En términos más precisos, la rapidez con la que se transfiere calor de un cuerpo a otro es proporcional a la diferencia de temperatura entre los dos cuerpos; cuando no hay diferencia de temperatura, no existe transferencia neta de calor. En el sentido termodinámico, el calor nunca se considera como algo almacenado en un cuerpo. Al igual que el trabajo, éste existe sólo como energía en tránsito de un cuerpo a otro, o entre un sistema y sus alrededores. Cuando se añade energía a un cuerpo en forma de calor, éste se almacena no como calor sino como energía cinética y potencial en los átomos y moléculas que forman el cuerpo.

A pesar de la naturaleza transitoria del calor, éste a menudo es visto en relación con su efecto sobre el cuerpo hacia o desde el cual se transfiere. De hecho, alrededor de 1930 las definiciones de unidades de calor se basaban en cambios de temperatura de una unidad de masa de agua. Así se definió la *caloría* como la cantidad de calor que cuando se transfiere a un gramo de agua aumenta la temperatura de ésta un grado Celsius. Por otra parte, la ***unidad térmica británica, o*** (Btu), era definida como la cantidad de calor que cuando se transfiere a una libra masa de agua aumenta la temperatura de ésta un grado Fahrenheit. Aunque estas definiciones proporcionan una "idea" de la magnitud de las unidades de calor, dependen de los experimentos realizados con agua y, en consecuencia, están sujetas a cambio a medida que se obtengan mediciones más exactas. En la actualidad se reconoce a la caloría y al (Btu) como unidades de energía, y se definen con respecto al joule, que es la unidad SI de energía, igual a 1 N m. Éste es el trabajo mecánico realizado cuando una fuerza de un newton actúa a través de una distancia de un metro. Todas las demás unidades de energía se definen como múltiplos del joule. El pie-libra *fuerza,* por ejemplo, equivale a 1.3558179 J, la caloría a 4.1840 J y el (Btu) a 1 055.04 J. La unidad SI de potencia es el watt, símbolo W, definida como una rapidez de energía de un joule por segundo.

La tabla A.l del apéndice A proporciona una lista extensa de factores de conversión para la energía, así como para otras unidades.

PROBLEMAS

1.1. ¿Cuál es el valor de g_c y cuáles son sus unidades en un sistema donde el segundo, el pie y la libra masa están definidos como en la sección 1.2, y la unidad de fuerza es el ***poundal,*** definida como la fuerza necesaria para dar a 1 (lb,) una aceleración de 1 $(\mathrm{ft})(\mathrm{s})^{-2}$?

1.2. Con un manómetro de peso muerto se miden presiones hasta de 3 500 bar. El diámetro del pistón es 0.95 cm. ¿Cuál es la masa aproximada, en kg, de los pesos necesarios para hacer las mediciones?

1.3. Con un manómetro de peso muerto se miden presiones hasta de 3 500 (atm). El diámetro del pistón es 0.44 (in). ¿Cuál es la masa aproximada, en (lb,), de los pesos necesarios para hacer las mediciones?

1.4. La lectura de un manómetro de mercurio a 25°C (abierto a la atmosfera por uno de sus extremos) es 43.62 cm. La aceleración local de la gravedad es 9.806 m s-2. La presión atmosférica es 101.45 kPa. ¿Cuál es la presión absoluta, en kPa, medida? La densidad del mercurio a 25°C es 13.534 g cm^{-3}.

1.5. La lectura de un manómetro de mercurio a 70(°F) (abierto a la atmósfera por uno de susextremos) es 27.36(in). La aceleración local de la gravedad es 32.187(ft)$(s)^{-2}$. La presión atmosférica es 30.06(in Hg). ¿Cuál es el valor de la presión absoluta, en (psia), medida? La densidad del mercurio a 70(°F) es 13.543 g cm^{-3}.

1.6. Las primeras mediciones exactas de las propiedades de los gases a presiones altas fueron hechas por E. H. Amagat en Rancia entre 1869 y 1893. Antes del desarrollo del manómetro de peso muerto, Amagat trabajó en el pozo de una mina y utilizó un manómetro de mercurio para medir presiones mayores que 400 bar. Estime la altura del manómetro requerido para hacer esto.

1.7. Se construye un instrumento para medir la aceleración de la gravedad en Marte. El aparato consta de un resorte del cual se suspende una masa de 0.38 kg. En un lugar sobre la tierra donde la aceleración de la gravedad es 9.80 m s^{-2}, el resorte se alarga 1.03 cm. Cuando el instrumento aterriza en Marte, envía una señal donde informa que el resorte se ha estirado 0.38 cm. ¿Cuál es el valor de la aceleración de la gravedad en Marte?

1.8. Un grupo de ingenieros que ha aterrizado en la luna desea determinar la masa de algunas rocas. Para hacerlo cuentan con un resorte calibrado para proporcionar lecturas de libra masa en un sitio donde la aceleración de la gravedad es 32.192(ft)$(s)^{-2}$. La lectura obtenida para una de las rocas lunares en esta escala es 13.37. ¿Cuál es la masa de la roca? ¿Cuál es el peso de ésta en la luna? Suponga que g(luna) = 5.32(ft)$(s)^{-2}$.

1.9. Un gas se encuentra confinado por un pistón en un cilindro que tiene un diámetro de 1.5(ft). Sobre el pistón se encuentra un peso. La masa del pistón y el peso es de 300(lb_m). La aceleración local de la gravedad es 32.158(ft)$(s)^{-2}$ y la presión atmosférica es 29.84(in Hg).

a) ¿Cuál es la fuerza en (lb_f) ejercida sobre el gas por la atmósfera, el pistón y el peso, suponiendo que no hay fricción entre el pistón y el cilindro?

b) ¿Cuál es la presión del gas en (psia)?

c) Si se calienta el gas contenido en el cilindro, se expande, empujando el pistón y el peso hacia arriba. Si el pistón y el peso se elevan 2(ft), ¿cuál es el trabajo hecho por el gas en (ft lb_f)? ¿Cuál es el cambio en la energía potencial del pistón y el peso?

1.10. Un gas está confinado por un pistón en un cilindro con un diámetro de 0.47 m; sobre el pistón se pone un peso. La masa del pistón y el peso es de 150 kg. La aceleración local de la gravedad es 9.813 m s^{-2} y la presión atmosférica es 101.57 kPa.

a) ¿Cuál es la fuerza en newtons ejercida sobre el gas por la atmósfera, el pistón Y el peso, suponiendo que no hay fricción entre el cilindro y el pistón?

b) ¿Cuál es la presión del gas en kPa?

c) Si se calienta el gas del cilindro, se expande, empujando hacia arriba al pistón Y

al peso. Si éstos se elevan 0.83 m, ¿cuál es el trabajo hecho por el gas en kJ? ¿Cuál es el cambio en la energía potencial del pistón y el peso?

1. ll. Verifique que la unidad SI de energía cinética y potencial sea el joule.

1.12. Un automóvil con una masa de 1400 kg se desplaza a razón de 30 m s^{-1}. ¿Cuál es la energía cinética del automóvil en kJ? ¿Cuánto trabajo debe hacerse para detenerlo?

1.13. Las turbinas de una planta hidroeléctrica están alimentadas por agua que cae desde una altura de 40 m. Suponga que la eficiencia del proceso de conversión de energía potencial a eléctrica es de 93 por ciento y que 9 por ciento de la potencia resultante se pierde en la transmisión. ¿Cuál es la rapidez de flujo de masa del agua requerido para encender un foco de 150 watts?

CAPÍTULO 2

PRIMERA LEY Y OTROS CONCEPTOS BÁSICOS

2.1 Experimentos de Joule

Durante los años 1840 a 1878, J.P. Joule[1] llevó a cabo una serie de experimentos cuidadosos sobre la naturaleza del trabajo y el calor. Estos experimentos son fundamentales para comprender la primera ley de la termodinámica y el concepto moderno de energía.

En esencia, los experimentos de Joule eran bastante sencillos, pero él tomó muchas precauciones para asegurar la exactitud. En su famosa serie de mediciones, Joule colocó cantidades conocidas de agua en un contenedor aislado y agitó el agua con un agitador giratorio. La cantidad de trabajo hecha sobre el agua por el agitador fue medida con exactitud, anotándose con cuidado los cambios de temperatura del agua. Joule encontró que se necesitaba una cantidad fija de trabajo por unidad de masa de agua por cada grado de aumento en la temperatura provocado por el agitador, y que la temperatura original del agua podía restablecerse por la transferencia de calor a través del simple contacto con un objeto más frío. Así fue como Joule mostró de manera concluyente la existencia de una relación cuantitativa entre el trabajo y el calor y que, en consecuencia, el calor es una forma de energía.

2.2 Energía interna

En experimentos tales como los efectuados por Joule, se añade energía al agua como trabajo, pero se extrae de ésta como calor. Con esto surge la pregunta de qué

[1] Una descripción de los célebres experimentos de Joule aparece en *James Prescott Joule and the Concept of Energy* por H.J. Steffens, capítulo 4, Neale Watson Academic Publications, Inc., Nueva York, 1979.

es lo que le sucede a la energía entre el momento en que se añade al agua como trabajo y el momento en que se extrae como calor. La lógica sugiere que esta energía se encuentra contenida en el agua, en otra forma, la cual se define como ***energía interna.***

La energía interna de una sustancia no incluye la energía que ésta tal vez ya tenga como resultado de su posición macroscópica o de su movimiento: En lugar de ello, el término se refiere a la energía de las moléculas que forman la sustancia, las cuales se encuentran en un movimiento continuo y tienen energía cinética de traslación, con excepción de las moléculas monoatómicas que también poseen energía cinética de rotación y de vibración interna. La adición de calor a la sustancia aumenta esta actividad molecular, provocando un aumento-én la energía interna. El trabajo hecho sobre la sustancia puede tener el mismo efecto, tal como lo demostró Joule.

La energía interna de una sustancia también incluye la energía potencial resultante de las fuerzas intermoleculares. A escala submolecular, existe una energía asociada con los electrones y los núcleos de los átomos, así como una energía de enlace resultante de las fuerzas que mantienen a los átomos unidos como moléculas. Aunque se desconocen los valores absolutos de la energía interna, este hecho no representa ninguna desventaja en el análisis termodinámico, ya que sólo se necesitan los cambios en la energía interna.

La designación de esta forma de energía como ***interna*** la distingue de la energía cinética y potencial que tal vez tenga una sustancia como resultado de su posición o movimiento macroscópicos, y que pueden considerarse como formas ***externas*** de energía.

2.3 Primera ley de la termodinámica

El reconocimiento del calor y la energía interna como formas de energía sugiere una generalización de la ley de la conservación de la energía mecánica (sec. 1.8) para aplicarla al calor y a la energía interna, así como al trabajo y a la energía cinética y potencial externas. Por otro lado, la generalización puede extenderse a otras formas de energía, tales como la energía superficial, la energía eléctrica y la energía magnética. Al principio esta generalización no fue más que un postulado, pero sin excepción alguna todas las observaciones hechas en procesos ordinarios la apoyan.[2] De aquí que el postulado haya alcanzado el estado de ley de la naturaleza y se conozca como primera ley de la termodinámica. Un planteamiento formal de ésta es:

> ***Aunque la energía tome muchas formas, la cantidad total de energía es constante, y cuando la energía desaparece en una forma, aparece simultáneamente en otras formas.***

[2] Para procesos de reacción nuclear, la ecuación de Einstein es aplicable, $E = mc^2$, donde c es la velocidad de la luz. Aquí, la masa se transforma en energía, y las leyes de la conservación de la masa y la energía se combinan para establecer que la masa y la energía juntas se conservan.

Al aplicar la primera ley a un proceso dado, la esfera de influencia del proceso se divide en dos partes, el ***sistema y sus alrededores.*** La parte donde se lleva a cabo el proceso es la que se toma como sistema; todo aquello con lo que el sistema interactúa se considera como los alrededores. El sistema puede tener cualquier tamaño dependiendo de las condiciones particulares, y sus fronteras pueden ser reales o imaginarias, rígidas o flexibles. Con frecuencia el sistema está formado por una sola sustancia; en otros casos puede ser complejo. En cualquier caso, las ecuaciones de la termodinámica se escriben con referencia a un sistema bien definido. Esto dirige la atención al proceso particular de interés y al equipo y material que está directamente relacionado con el proceso. Sin embargo, la primera ley se aplica al sistema y sus alrededores, y no únicamente al sistema. En su forma más básica, la primera ley puede escribirse como

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) + \Delta(\text{Energía de alrededores}) = 0 \tag{2.1}$$

donde el operador de diferencia "Δ" significa cambios finitos en las cantidades que aparecen entre paréntesis. Los cambios en el sistema pueden darse en su energía interna, en su energía potencial o cinética y en la energía potencial o cinética de sus partes finitas. Puesto que la atención se dirige sobre el sistema, la naturaleza de los cambios de energía en los alrededores no es de interés.

En un sentido termodinámico, el calor y el trabajo se refieren a energía en ***tránsito a través de*** la ***frontera*** que divide al sistema de sus alrededores. Estas formas de energía no se almacenan y nunca están contenidas **en** el cuerpo o sistema. La energía se guarda en forma de energía cinética, potencial e interna; éstas residen en los objetos materiales y existen debido a la posición, configuración y movimiento de la materia.

Si la frontera de un sistema no permite el transporte de materia entre el sistema y sus alrededores, entonces se dice que el sistema ***es*** *cerrado*, y su masa es necesariamente constante. En este caso no puede haber *transporte* de energía interna a través de la frontera del sistema. Todo el intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores se hace como calor y trabajo, y el cambio en la energía total de los alrededores es igual a la energía neta transferida hacia o desde él como calor y trabajo. El segundo término de la ecuación (2.1) puede, por tanto, remplazarse por

$$\Delta(\text{Energía de alrededores}) = \pm Q \pm W$$

La selección de los signos utilizados con Q y W depende de la dirección del transporte considerada como positiva.

El primer término de la ecuación (2.1) puede desarrollarse para mostrar cambios de energía en distintas formas. Si la masa del sistema es constante y sólo participan cambios en las energías interna, cinética y potencial,

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) = \Delta U^t + \Delta E_K + \Delta E_P$$

donde U^t es la energía interna ***total*** del sistema. Con esto, la ecuación (2.1) puede escribirse como

$$\Delta U^t + \Delta E_K + \Delta E_P = \pm Q \pm W$$

La convención moderna del signo, tanto para el calor Q como para el trabajo W, hace que los valores numéricos de ambas cantidades sean positivos para el transporte, de los alrededores hacia el sistema, a través de la frontera. Con esto en mente, puede escribirse[3]

$$\Delta U^t + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W \tag{2.2}$$

La ecuación (2.2) indica que el cambio total de energía de un sistema de masa constante es igual a la energía neta transportada hacia él como calor y trabajo.

Los sistemas cerrados a menudo experimentan procesos que no causan ningún cambio en su energía potencial o cinética externas, sino solamente en su energía interna. Para tales procesos, la ecuación (2.2) se reduce a

$$\boxed{\Delta U^t = Q + W} \tag{2.3}$$

La ecuación (2.3) se aplica a procesos donde participan cambios *finitos* en la energía interna del sistema. Para cambios ***diferenciales,*** la ecuación se escribe como

$$\boxed{dU^t = dQ + dW} \tag{2.4}$$

Esta ecuación, al igual que la (2.3), se aplica a sistemas cerrados que experimentan únicamente cambios en su energía *interna.* Claro está que el sistema debe estar bien definido, tal como lo ilustran los ejemplos de éste y otros capítulos.

Las unidades utilizadas en las ecuaciones (2.2) a (2.4) deben ser las mismas para todos los términos. En el sistema SI la unidad de energía es el joule. Todavía se emplean otras unidades de energía como la caloría, la (ft lb_f) y el (Btu).

2.4 Estado termodinámico y funciones de estado

La notación de las ecuaciones (2.2) y (2.3) sugiere que los términos de los miembros izquierdos tienen una naturaleza distinta a los que aparecen en los miembros derechos. Los primeros representan cambios en las características del sistema que determinan la condición macroscópica de éste. Los términos de energía cinética y potencial toman en cuenta cambios en lo que se ha llamado formas externas de energía. El término de energía interna refleja cambios a nivel molecular o microscópico, esto es, en el estado interno ***o estado termodinámico*** del sistema. Éste es el estado que se encuentra reflejado por ***sus propiedades termodinámicas,*** entre las cuales se encuentran la temperatura, la presión y la densidad. De la experiencia se sabe que para una sustancia pura homogénea, la determinación de los valores de dos de estas propiedades automáticamente fija el valor de todas las demás, lo que determina el estado termodinámico. Por ejemplo, el nitrógeno gaseoso a una tem-

[3]Ésta es la convención recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry. Sin embargo, la selección original del signo para el trabajo empleada en las ediciones anteriores de este libro-era opuesta a la adoptada aquí; el miembro derecho de la ecuación (2.2) era escrito como Q- ***W.***

peratura de 300 K y presión de 10^5 kPa (1 bar) tiene un volumen (o densidad) específico fijo, así como una energía interna fija. Por otro lado, el gas tiene un conjunto establecido de propiedades termodinámicas. Si el gas se calienta o enfría, comprime o expande, y luego regresa a las condiciones iniciales, lo.. que se encuentra es que éste tiene el mismo conjunto de propiedades que antes. Estas propiedades no dependen de lo que haya sucedido antes con la sustancia ni de los medios por los que ésta alcanza un estado- dado, sino que dependen exclusivamente de las condiciones presentes. Estas cantidades se conocen como *funciones de estado.* Cuando dos de ellas se fijan o sus valores se mantienen constantes para una sustancia homogénea pura,[4] entonces el *estado* ***termodinámico*** de la sustancia está completamente determinado. Lo anterior significa que una función de estado, tal corno la energía interna o la densidad, es una propiedad que siempre tiene un valor; por consiguiente, puede expresarse matemáticamente como una función de las demás propiedades termodinámicas, tales como la temperatura y la presión, y es posible identificar sus valores con puntos sobre una gráfica.

Por otro lado, los términos de los miembros derechos de las ecuaciones (2.2) y (2.3) representan trabajo y calor, que no son propiedades; estos términos toman en cuenta los cambios de energía que ocurren en los alrededores y aparecen sólo cuando se presentan cambios en un sistema. Ellos dependen de la naturaleza del proceso que provoca el cambio y están asociados con áreas más que con puntos sobre una gráfica, tal como sugiere la figura 1.3. Aunque el tiempo no es una coordenada termodinámica, es necesario notar que el transcurso del tiempo es inevitable cada vez que se transfiere calor o trabajo.

La diferencial de una función de estado representa un ***cambio*** infinitesimal en su valor. La integración de tal diferencial resulta en una diferencia finita entre dos de sus valores. Por ejemplo,

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \Delta P \quad y \quad \int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1 = \Delta V$$

Las diferenciales de calor y trabajo no son **cambios, *sino cantidades*** infinitesimales. Cuando éstas se integran, el resultado no es un cambio finito sino una cantidad finita. Así

$$\int dQ = Q \quad y \quad \int dW = W$$

Para sistemas cerrados que experimentan el mismo cambio en el estado mediante procesos diferentes, los experimentos muestran que las cantidades de calor y trabajo necesarias difieren de un proceso a otro, pero que *la suma* ***Q + W es la misma para todos*** los ***procesos.*** Lo anterior proporciona una justificación experi-

[4]Para sistemas con una complejidad mayor que la de una sustancia pura homogénea simple, el número de propiedades o funciones de estado que deben especificarse de manera arbitraria para poder definir el estado de un sistema es distinta de dos. El método para determinar este número es el tema de la sección 2.8.

mental del planteamiento para considerar a la energía interna como una función de estado. La ecuación (2.3) proporciona el mismo valor de ΔU^t sin importar el proceso, siempre y cuando el cambio en el sistema tenga los mismos estados inicial y final.

La energía interna de un sistema, al igual que su volumen, depende de la cantidad de materia que hay en él; se dice que estas propiedades son *extensivas*. En contraste, la temperatura y la presión, que son las principales coordenadas termodinámicas para fluidos homogéneos, son independientes de la cantidad de materia que forma el sistema, y se conocen como propiedades *intensivas*.

Las ecuaciones de la primera ley pueden escribirse para sistemas que contienen cualquier cantidad de materia; con esto, los valores de Q, W y los términos de energía se refieren a todo el sistema. Sin embargo, lo más frecuente es escribir las ecuaciones termodinámicas para una cantidad unitaria representativa de materia, ya sea una unidad de masa o un mol. Con esto, el volumen y la energía interna están dadas para cantidades unitarias, con lo que se convierten en propiedades intensivas independientes de la cantidad de materia presente en el sistema. En consecuencia, aunque el volumen total V^t y la energía interna total U^t de una cantidad arbitraria de materia sean propiedades extensivas, el volumen específico y molar V (o densidad) y la energía interna específica y molar U son intensivas. Para una cantidad unitaria representativa del sistema, la escritura de las ecuaciones (2.3) y (2.4) establece todos los términos que aparecen en una base unitaria, pero esto no convierte a Q y W en propiedades termodinámicas o funciones de estado. La multiplicación de una cantidad, que está dada por unidad (V o U), por la masa (o número de moles) del sistema proporciona la cantidad total (esto es, $V^t = mV$ o $U^t = mU$).

La energía interna (a través de la entalpía, definida en la sección 2.5) es útil para calcular cantidades de calor y trabajo para equipos tales como intercambiadores de calor, evaporadores, columnas de destilación, bombas, compresores, turbinas, máquinas, etc., precisamente debido a que *es* una función de estado. La tabulación de todas las Q y W posibles para todos los procesos posibles es una tarea imposible. Pero las funciones de estado intensivas, tales como el volumen específico y la energía interna específica, son propiedades de la materia. Estas pueden medirse, y sus valores pueden tabularse como funciones de la temperatura y la presión de una sustancia particular, para su uso futuro en el cálculo de Q y W, para cualquier proceso donde participe dicha sustancia. En capítulos posteriores se estudiará la medición, correlación y uso de estas funciones de estado.

Ejemplo 2.1 Una cascada tiene una caída de 100 metros de altura. Considere 1 kg de agua y suponga que no se intercambia energía entre esta cantidad de agua y sus alrededores.

a) ¿Cuál es la energía potencial del agua en la parte superior de la cascada con respecto al nivel inferior de la misma?

b) ¿Cuál es la energía cinética del agua justo antes de que llegue al fondo de la cascada?

c) Después de que el kilogramo de agua entra al río que corre debajo de la cascada, ¿qué cambio ocurre en su estado?

SOLUCIÓN Si se toma 1 kg de agua como el sistema, y si no existe intercambio de energía entre éste y sus alrededores, entonces pueden hacerse Q y W iguales a cero y escribir la ecuación (2.2) como

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = 0$$

Esta ecuación se aplica a cada parte del proceso.

a) De la ecuación (1.7),

$$Ep = mzg = 1 \text{ kg} \times 100 \text{ m} \times 9.8066 \text{ m s}^{-2}$$

donde el valor de g es el valor estándar. Con esto se tiene que

$$E_P = 980.66 \text{ N m} \quad \text{o} \quad 980.66 \text{ J}$$

6) Durante la caída libre del agua no existe ningún mecanismo para la conversión de la energía cinética o potencial en energía interna. Por tanto, ΔU debe ser cero y

$$\Delta E_P + \Delta E_K = E_{K_2} - E_{K_1} + E_{P_2} - E_{P_1} = 0$$

Con fines prácticos, puede tomarse $E_{K_1} = E_{P_2} = 0$. Entonces,

$$E_{K_2} = E_{P_1} = 980.66 \text{ J}$$

c) Al momento en que el kilogramo de agua llega al fondo de la cascada y se mezcla con la demás agua que cae para formar parte del río, la turbulencia resultante tiene el efecto de convertir la energía cinética en energía interna. Durante este proceso, ΔE_P es esencialmente cero, y la ecuación (2.2) se convierte en

$$\Delta U + \Delta E_K = 0 \quad \text{o} \quad \Delta U = E_{K_2} \quad E_{K_3}$$

Sin embargo, la velocidad del río se supone que es pequeña, y por tanto E_{K_3} *es* despreciable. En consecuencia,

$$\Delta U = E_{K_2} = 980.66 \text{ J}$$

El resultado global del proceso es la conversión de la energía potencial del agua en energía interna del agua. Este cambio en la energía interna se manifiesta como un aumento en la temperatura del agua. Puesto que se requiere una cantidad de energía igual a 4 184 J kg^{-1} para aumentar 1°C la temperatura del agua, el aumento de ésta es 980.66/4 184 = 0.234°C, si no existe transferencia de calor con los alrededores.

Ejemplo 2.2 Un gas está confinado en un cilindro por un pistón. La presión inicial del gas es 7 bar, y el volumen es 0.10 m^3. El pistón se mantiene en su posición mediante unos seguros que se encuentran en la pared del cilindro. Todo el aparato está colocado dentro de un vacío total. ¿Cuál es el cambio de energía en el aparato si se quitan los seguros de modo que el gas se expanda repentinamente hasta duplicar su volumen inicial? Al final del proceso, el pistón queda de nuevo sujeto por los seguros.

SOLUCIÓN Puesto que la pregunta tiene que ver con todo el aparato, el sistema que se considera es el gas, el pistón y el cilindro. En este proceso no se hace ningún

trabajo, puesto que no se mueve ninguna fuerza externa al sistema, y tampoco se transfiere calor por el vacío que rodea al aparato. De aquí que Q y ***W*** sean cero, y la energía total del sistema permanece sin cambio. Sin información adicional, no puede decirse nada sobre la distribución de energía entre las partes que forman el sistema. Tal vez ésta sea diferente a la de la distribución inicial.

Ejemplo 2.3 Si se repite el proceso descrito en el ejemplo 2.2, no en el vacío sino en el aire a la presión atmosférica estándar de 101.3 kPa, ¿cuál es el cambio de energía del aparato? Suponga que la rapidez de intercambio de calor entre el aparato y el aire que lo rodea es lenta comparada con la rapidez con la que ocurre el proceso.

SOLUCIÓN El sistema es exactamente el mismo que el del ejemplo 2.2, pero en este caso el sistema hace trabajo al empujar el pistón contra la atmósfera. Este trabajo está dado por el producto de la fuerza ejercida por la presión atmosférica sobre el pistón y el desplazamiento de éste. Si el área del pistón es A, la fuerza es $F = P_{atm}A$. El desplazamiento del pistón es igual al cambio en el volumen del gas dividido por el área del pistón, *o* AZ = $\Delta V^t/A$. El trabajo hecho por el sistema sobre los alrededores, de acuerdo con la ecuación (1.1), es entonces

$$\text{Trabajo hecho } \textit{por} \text{ el sistema} = F \text{ Al} = P_{atm} \text{ AV'}$$
$$= (101.3)(0.2 \quad 0.1) = 10.13 \text{ kPa m}^3$$

Puesto que W es el trabajo hecho *sobre* el sistema, es el negativo de este resultado:

$$W = -10.13 \text{ kN m} = -10.13 \text{ kJ}$$

En este caso también es posible la transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores, pero el problema está resuelto para un instante después de ocurrido el proceso y antes de que se lleve a cabo la transferencia de calor. Por tanto, al suponer que Q es cero en la ecuación (2.2), se tiene que

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) = Q + W = 0 - 10.13 = -10.13 \text{ kJ}$$

La energía total del sistema ha ***disminuido*** en una cantidad igual al trabajo hecho sobre los alrededores.

Ejemplo 2.4 En la figura 2.1, **cuando** un sistema se lleva del estado a al b a lo largo de la trayectoria ***acb,*** fluyen 100 J de calor hacia el sistema y éste hace un trabajo de 40 J. ¿Cuánto calor fluye hacia el sistema a lo largo de la trayectoria ***aeb*** si el trabajo hecho por el sistema es 20 J? El sistema regresa de ***b*** a a por la trayectoria bda. Si el trabajo hecho sobre el sistema es 30 J, ¿el sistema absorbe o libera calor? ¿En qué cantidad?

SOLUCIÓN Primero se supone que lo único que cambia del sistema es su energía interna y que es posible aplicar la ecuación (2.3). Para la trayectoria ***acb,***

$$\Delta U^t_{ab} = Q_{acb} + W_{acb} = 100 - 40 = 60 \text{ J}$$

Éste es el cambio en la energía interna para el cambio de estado de a a ***b*** a lo largo de ***cualquier*** trayectoria. Por tanto, para la trayectoria ***aeb,***

$$\Delta U^t_{ab} = 60 = Q_{aeb} + W_{aeb} = Q_{aeb} - 20$$

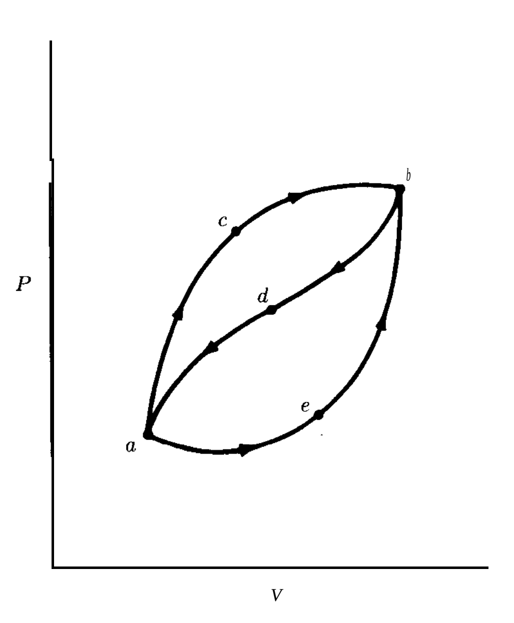


Figura 2.1: Diagrama del ejemplo 2.4.

de aquí que

$$Q_{aeb} = 80 \text{ J}$$

Para la trayectoria *bda*,

$$\Delta U^t_{ba} = -\Delta U^t_{ab} = -60 = Q_{bda} + W_{bda} = Q_{bda} + 30$$

En consecuencia,

$$Q_{bda} = -60 - 30 = -90 \text{ J}$$

Por consiguiente, el sistema libera calor.

2.5 Entalpía

Existen varias propiedades termodinámicas relacionadas con la energía interna que se definen debido a la utilidad que tienen en la aplicación de la termodinámica a los procesos prácticos. En esta sección se introduce la entalpía, y en otras secciones subsecuentes se presentan otras. Para cualquier sistema, la entalpía está definida explícitamente por la expresión matemática

$$H^t \equiv U^t + PV^t$$

donde U^t = energía total interna
P = presión absoluta
V^t = volumen total

Para una masa unitaria, 0 para un mol, la expresión anterior se convierte en

$$H \equiv U + PV \tag{2.5}$$

Las unidades de todos los términos de esta ecuación deben ser las mismas. El producto PV tiene unidades de energía, al igual que U; por consiguiente, H también tiene unidades de energía. En el sistema SI la unidad básica de presión es el pascal, o N m^{-2}, y, para el volumen, el m^3. Por tanto, el producto PV tiene la unidad N m o joule. En el sistema inglés de unidades de ingeniería, una unidad común para el producto PV es el (ft lb_f), el cual aparece cuando la presión está dada en (lb_f) $(ft)^{-2}$ y el volumen en $(ft)^3$. A menudo este resultado se convierte a (Btu) a través de una división por 778.16 para su uso en la ecuación (2.5) debido a que la unidad común en el sistema inglés para U y H es el (Btu).

Puesto que U, P y V son todas funciones de estado, H, tal y como está definida por la ecuación (2.5), también debe ser una función de estado. La forma diferencial íle la ecuación (2.5) puede escribirse como

$$dH = dU + d(PV) \tag{2.6}$$

Esta ecuación se aplica cada vez que ocurre un cambio diferencial en el sistema. La integración de la ecuación (2.6) proporciona el resultado siguiente

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{2.7}$$

que es una expresión que puede aplicarse cada vez que ocurre un cambio finito en el sistema. Las ecuaciones (2.5) a (2.7) se aplican a una masa unitaria de sustancia 0 a un mol. Al igual que el volumen y la energía interna, la entalpía es una propiedad extensiva; claro está que la entalpía específica 0 molar es intensiva.

La entalpía es Útil como propiedad termodinámica debido a que el término $U + PV$ aparece con mucha frecuencia, particularmente en problemas que involucran procesos de flujo. En el ejemplo que sigue se ilustra el cálculo de un valor numérico para H.

Ejemplo 2.5 Calcule ΔU y ΔH para 1 kg de agua cuando ésta se evapora a una temperatura y presión constantes de 100°C y 101.33 kPa, respectivamente. Los volúmenes específicos del líquido y el vapor de agua en estas condiciones son 0.00104 y 1.673 $m^3\,kg^{-1}$. Para este cambio, se añade al agua una cantidad de calor igual a 2 256.9 kJ.

SOLUCIÓN Se toma como sistema el kilogramo de agua debido a que éste es el único en el que se tiene interés. Para ello, imagine que el agua está contenida en un cilindro por un pistón que no tiene fricción, el cual ejerce una presión constante de 101.33 kPa. A medida que se añade calor, el agua se expande de su volumen inicial a su volumen final, haciendo trabajo sobre el pistón. De acuerdo con la ecuación (1.3),

$$W = -P\,\Delta V = -101.33 \text{ kPa} \times (1.673 - 0.001) \text{ m}^3$$

de aquí que

$$W = -169.4 \text{ kPa m}^3 = -169.4 \text{ kN m}^{-2}\text{ m}^3 = -169.4 \text{ kJ}$$

Puesto que Q = 2 256.9 kJ, la aplicación de la ecuación (2.3) da como resultado

$$\Delta U = Q + W = 2\ 256.9 - 169.4 = 2\ 087.5 \text{ kJ}$$

Con P constante, la ecuación (2.7) se convierte en

$$\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$$

Pero $P\Delta V = -W$. Por consiguiente,

$$\Delta H = \Delta U - W = Q = 2\ 256.9 \text{ kJ}$$

2.6 Procesos de flujo continuo en estado estable

La aplicación de las ecuaciones (2.3) y (2.4) está restringida a procesos donde no hay flujo (masa constante), en los que sólo ocurren cambios en la energía interna. Mucho más importantes, desde un punto de vista industrial, son los procesos en los que fluye fluido a una rapidez constante a través de un equipo. En esta sección se considerará sólo el caso especial de un proceso de flujo continuo en estado estable, para el que las condiciones y rapidez de flujo en todos los puntos a lo largo de la trayectoria de flujo son constantes con respecto al tiempo. Lo anterior significa que no puede haber acumulación de material o energía en cualquier punto. Tales procesos requieren la aplicación de la expresión general de la primera ley, ecuación (2.2), pero primero es necesario escribir ésta de una forma más conveniente.

La figura 2.2 representa un proceso de flujo continuo en estado estable en el que un fluido, ya sea líquido o gas, fluye por un equipo, desde una entrada hacia una salida. Por tanto, la rapidez de flujo de masa es constante a lo largo dc toda la trayectoria de flujo. En la sección 1, que es la entrada al aparato, las condiciones del fluido se indican con el subíndice 1. En este punto el fluido tiene una altura z_1, medida con respecto a un nivel de referencia arbitrario, una velocidad promedio u_1, un volumen específico V_1, una presión P_1, una energía interna U_1, etc. De manera similar, las condiciones del fluido en la sección 2, que es la salida del aparato, están indicadas por el subíndice 2.

El sistema se toma como una masa unitaria de fluido, y se considerarán todos los cambios que ocurren en la masa unitaria de fluido a medida que ésta fluye por el aparato, desde la sección 1 hasta la 2. La energía de la masa unitaria puede cambiar entre todas las tres formas de energía tomadas en cuenta por la ecuación (2.2), esto es, potencial, cinética e interna. El cambio de energía cinética de una masa unitaria de fluido entre las secciones 1 y 2 se desprende de la ecuación (1.5):

$$\Delta E_K = \tfrac{1}{2}u_2^2 - \tfrac{1}{2}u_1^2 = \tfrac{1}{2}\Delta u^2$$

En esta ecuación u representa la velocidad promedio del fluido que fluye, definida como la rapidez de flujo volumétrico dividida por el área de sección transversal.[5] El

[5]Ésta es una aproximación apropiada para el desarrollo completo del flujo turbulento, que normalmente es el único caso para el que el término de energía cinética es significativo.

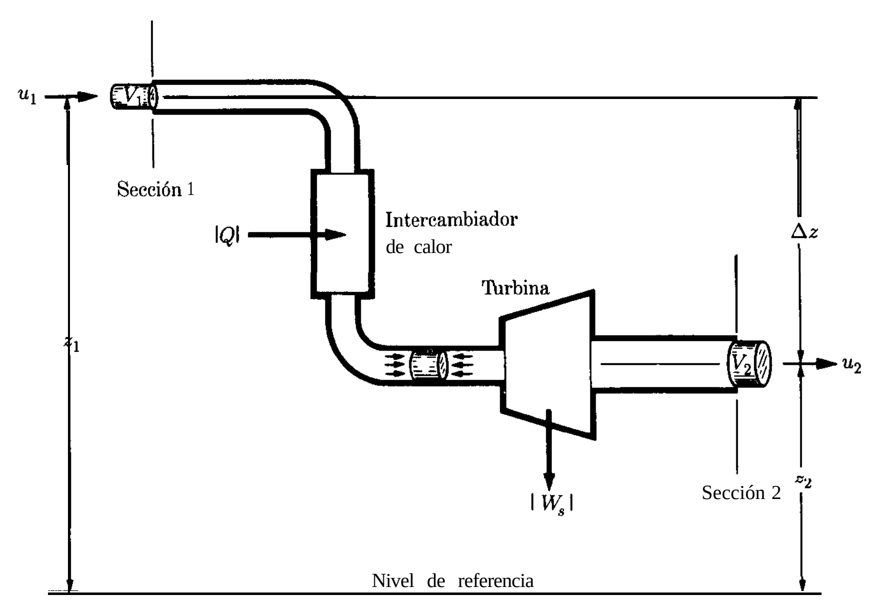


Figura 2.2: Proceso de flujo continuo en estado estable.

cambio en la energía potencial de una masa unitaria de fluido entre las secciones 1 y 2 se basa en la ecuación (1.7):

$$\Delta E_P = z_2 g - z_1 g = g\ \Delta z$$

Con esto, la ecuación (2.2) se convierte en

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\ \Delta z = Q + W \tag{2.8}$$

donde Q y W representan *todo* el calor y trabajo aiíadidos por unidad de masa del fluido que fluye por el aparato.

Puede parecer que W es sólo el trabajo en la flecha W_s indicado en la figura 2.2, pero éste no es el caso. El término trabajo en la flecha significa trabajo hecho por o sobre el fluido que fluye a través de una pieza de equipo y que es transmitido por un eje que sobresale del equipo y que gira o tiene un movimiento oscilante. Por consiguiente, W_s representa el trabajo que se intercambia entre el sistema y sus alrededores a través de este eje.

Además de W_s, existe trabajo que se intercambia entre la masa unitaria de fluido tomada como sistema y el fluido que se encuentra a cada lado de ella. La masa unitaria de fluido considerada como el sistema puede imaginarse como encerrada por diafragmas flexibles y que su flujo por el aparato es como el de un cilindro de fluido cuyas dimensiones responden a cambios en el área de sección transversal, la temperatura y la presión. Tal como se ilustra en la figura 2.2, un dibujo

de este cilindro en cualquier parte a lo largo de su trayectoria muestra las fuerzas de presión en sus extremos ejercidas por el fluido adyacente. Estas fuerzas se mueven con el sistema y hacen trabajo. La fuerza que empuja al cilindro a favor de la corriente hace trabajo sobre el sistema. La fuerza que se opone al flujo de corriente da como resultado trabajo hecho *por* el sistema. De la sección 1 a la sección 2, estas dos fuerzas de presión siguen exactamente la misma trayectoria y cambian de la misma manera. De aquí que el trabajo neto que ellas producen entre estas secciones sea cero. Sin embargo, los términos que representan el trabajo hecho por estas fuerzas de presión a medida que el fluido entra y sale del aparato, en general no se cancelan.

En la figura 2.2 la masa unitaria de fluido se muestra justo antes de que entre al equipo. Este cilindro de fluido tiene un volumen igual a su volumen específico V_1 para las condiciones que existen en la sección 1. Si su área de sección transversal es A_1, entonces su longitud es V_1/A_1. La fuerza ejercida en la cara opuesta al flujo de corriente es P_1A_1, y el trabajo hecho por esta fuerza al empujar el cilindro dentro del aparato es

$$W_1 = P_1A_1\frac{V_1}{A_1} = P_1V_1$$

La expresión anterior representa el trabajo hechosobre el sistema por los alrededores. En la sección 2, el trabajo es hecho *por* el sistema sobre los alrededores a medida que el cilindro de fluido sale del aparato. En consecuencia, el trabajo está dado por

$$W_2 = -P_2A_2\frac{V_2}{A_2} = -P_2V_2$$

Puesto que en la ecuación (2.8) W representa *todo* el trabajo hecho *sobre* la masa unitaria de fluido, éste es igual a la suma del trabajo en la flecha y del trabajo hecho en la entrada y la salida; esto es,

$$w = W_s + P_1V_1 - P_2V_2$$

En combinación con este resultado, la ecuación (2.8) se convierte en

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\,\Delta z = Q + W_s + P_1V_1 - P_2V_2$$

o

$$\Delta U + \Delta(PV) + \frac{\Delta u^2}{2} + g\,\Delta z = Q + W_s$$

Pero, por la ecuación (2.7),

$$\Delta U + \Delta(PV) = \Delta H$$

Por consiguiente,

$$\boxed{AH + \frac{\Delta u^2}{2} + g\,\Delta z = Q + W_s} \tag{2.9a}$$

Esta ecuación es la expresión matemática de la primera ley para un proceso de flujo continuo en estado estable entre una entrada y salida ímicas. En el capítulo 7 se desarrollarán ecuaciones de mayor generalidad. Todos los términos de la ecuación (2.9a) son expresiones para la energía por unidad de masa del fluido; en el sistema SI de unidades, todas ellas se expresan en joules o en múltiplos del joule. Para el sistema inglés de ingeniería, esta ecuación debe expresarse de otra manera para incluir la constante dimensional g_c en los términos de energía cinética y potencial.

$$\boxed{\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c}\,\Delta z = Q + W_s} \tag{2.9b}$$

En esta expresión la unidad usual para AH y Q es el (Btu), mientras que lo común es expresar las energías potencial y cinética y el trabajo como (ft lb_f). Por tanto, es necesario utilizar el factor $778.16(\text{ft lb}_f)(\text{Btu})^{-1}$ con los términos apropiados para ponerlos en unidades consistentes, ya sea (ft lb_f) o (Btu).

Para muchas de las aplicaciones consideradas en la termodinámica, los términos de energía cinética y potencial son muy pequeños comparados con los demás y, por tanto, pueden despreciarse. En tales casos, las ecuaciones (2.9a) y (2.9b) se reducen a

$$\Delta H = Q + W_s \tag{2.10}$$

Esta expresión de la primera ley para un proceso de flujo continuo en estado estable es análoga a la ecuación (2.3) para procesos donde no hay flujo. Sin embargo, en este caso la entalpía es la propiedad termodinámica de importancia, en lugar de la energía interna.

Las ecuaciones (2.9) y (2.10) son útiles para la solución de muchos problemas de flujo continuo en estado estable. Para la mayor parte de las aplicaciones, es necesario tener a la mano el valor numérico de la entalpía. Puesto que ***H*** es una función de estado y una propiedad de la materia, sus valores dependen sólo de las condiciones en un punto; una vez determinados, éstos pueden tabularse para su uso subsecuente cada vez que se encuentren las mismas condiciones. Por tanto, la ecuación (2.9) puede aplicarse a procesos de laboratorio diseñados específicamente para la medición de datos de entalpía.

Uno de estos procesos hace uso de un calorímetro de flujo. La figura 2.3 muestra un ejemplo sencillo, en forma esquemática, de un dispositivo de este tipo. La característica esencial de éste es un calentador eléctrico sumergido en un fluido que fluye. El equipo está diseñado de modo que los cambios en las energías cinética y potencial del fluido, desde la sección 1 hasta la sección 2 (figura 2.3), sean des-

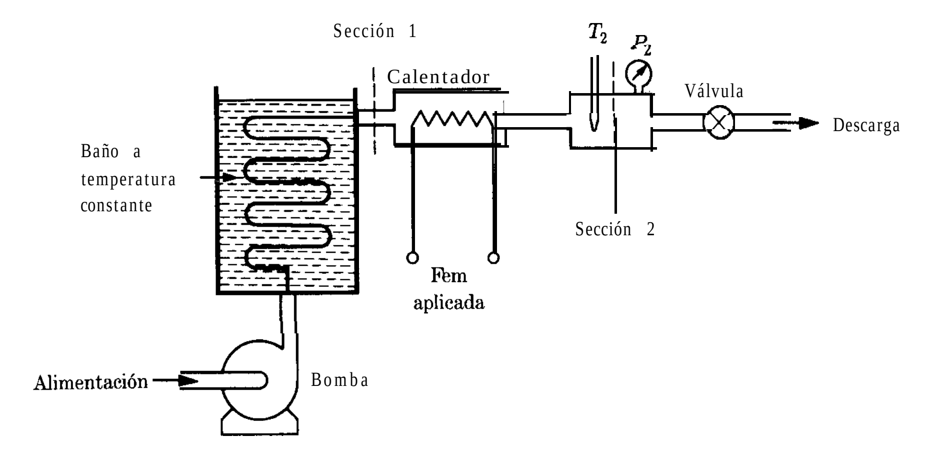


Figura 2.3: Calorímetro de flujo.

preciables. Esto requiere simplemente que las dos secciones tengan la misma altura y que las velocidades sean pequeñas. Por otra parte, no se hace ningún trabajo en la flecha entre las secciones 1 y 2. De aquí que la ecuación (2.9a) SC reduzca a

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q$$

La adición de calor al fluido se hace con el calentador de resistencia eléctrica; la rapidez con que entra la energía está determinada por la resistencia del calentador y la corriente eléctrica que pasa por él. Todo el equipo se encuentra bien aislado. En la práctica existen varios detalles que necesitan atención, pero en principio la operación del calorímetro de flujo es sencilla. Las mediciones de la rapidez con la que entra el calor y de la rapidez con la que fluye el fluido, permiten el cálculo de los valores de AH entre las secciones 1 y 2.

Como ejemplo considere la medición de las entalpías del H_2O, tanto en fase líquida como en vapor. El agua en estado líquido es enviada al equipo por una bomba. El baño de temperatura constante puede estar lleno con una mezcla dc hielo triturado y de agua para mantener una temperatura de 0°C. El serpentín que transporta el fluido de prueba (en este caso agua) a través del baño de temperatura constante debe tener una longitud suficiente como para que el fluido salga esencialmente a la temperatura del baño, que es de 0°C. Por tanto, el fluido en la sección 1 siempre es agua líquida a 0°C. La temperatura y la presión en la sección 2 se miden con instrumentos apropiados. Los valores de la entalpía del H_2O para varias condiciones en la sección 2 pueden calcularse con la ecuación

$$H_2 = H_1 + Q$$

donde Q es el calor añadido mediante la resistencia del calentador por unidad de masa del agua que fluye.

Es evidente que H_2 depende no sólo de Q sino también de H_1. Las condiciones en la sección 1 siempre son las mismas, esto es, agua líquida a 0°C, con la salvedad de que la presión cambia de un experimento a otro. Sin embargo, la presión tiene un efecto despreciable sobre las propiedades del líquido, a menos que se llegue a presiones muy altas y para fines prácticos, H_1 puede considerarse como constante. Los valores absolutos de la entalpía, al igual que los de la energía interna, son desconocidos. Por tanto, puede asignarse un valor arbitrario a H_1 como ***base*** para todos los demás valores de entalpía. Si se establece $H_1 = 0$ para el agua líquida a 0°C, entonces los valores de H_2 están dados por

$$H_2 = H_1 + Q = 0 + Q = Q$$

Estos resultados pueden tabularse junto con las condiciones correspondientes de T y P que existen en la sección 2 para un número grande de experimentos. Además, pueden hacerse mediciones de volumen específico para estas mismas condiciones, tabulando los resultados. Los valores correspondientes de la energía interna del agua pueden calcularse con la ecuación (2.5), $U = H - PV$, y los resultados también pueden tabularse. De esta manera pueden recopilarse las tablas de propiedades termodinámicas sobre todo un rango completo de condiciones útiles. La tabulación más utilizada es para el H_2O y se conoce como ***tablas de vapor***.[6]

La entalpía puede tomarse como cero para algún otro estado diferente al líquido a 0°C. La elección es arbitraria. Las ecuaciones de la termodinámica, tales como la (2.9), se aplican a ***cambios*** de estado, para los que las ***diferencias*** en la entalpía son independientes de donde se coloque el origen de los valores. Sin embargo, una vez que se escoge el punto cero arbitrario para la entalpía, ya no es posible hacer una elección arbitraria para la energía interna, ya que los valores de ésta se calculan con la ecuación (2.5) a partir de la entalpía.

Ejemplo 2.6 Para el calorímetro de flujo antes descrito, se toman los siguientes datos con agua como fluido de prueba:

$$\text{Rapidez de flujo} = 4.15 \text{ g s}^{-1}$$

$$t_1 = 0°\text{C} \qquad t_2 = 300°\text{C} \qquad P_2 = 3 \text{ bar}$$

Rapidez con la que la resistencia del calentador agrega calor = 12 740 W

Se observa que el agua se vaporiza completamente en el proceso. Calcule la entalpía del vapor a 300°C y 3 bar con base en $H = 0$ para el agua líquida a 0°C.

SOLUCIÓN Si Δz y Δu^2 son despreciables y si W_s y H_1 son cero, entonces $H_2 = Q$, y

$$H_2 = \frac{12\,740 \text{ J s}^{-1}}{4.15 \text{ g s}^{-1}} = 3\,070 \text{ J g}^{-1}$$

[6] Las tablas de vapor aparecen en el apéndice F. En la literatura se encuentran tablas para diversas sustancias. En el capítulo 6 aparece una discusión sobre las compilaciones de propiedades termodinámicas.

Ejemplo 2.7 En un compresor entra aire a baja velocidad, a 1 bar y a 25°C; la descarga tiene una presión de 3 bar y entra en una boquilla en la que se expande alcanzando una velocidad final de 600 m s^{-1} con las condiciones iniciales de presión y temperatura. Si el trabajo hecho por la compresión es 240 kJ por kilogramo de aire, ¿cuánto calor debe retirarse durante la compresión?

SOLUCIÓN Puesto que el aire regresa a sus condiciones iniciales de T y P, el proceso completo no produce ningún cambio en la entalpía del aire. Por otra parte, el cambio en la energía potencial del aire es probablemente despreciable. Si también se desprecia la energía cinética inicial del aire, entonces la ecuación (2.9a) puede escribirse como

$$Q = \frac{u_2^2}{2} - W_s$$

El término que corresponde a la energía cinética se evalúa de la siguiente manera:

$$\tfrac{1}{2} u_2^2 = \tfrac{1}{2} (600)^2 = 180\ 000 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

o

$$\tfrac{1}{2} u_2^2 = 180\ 000 \text{ N m kg}^{-1} = 180 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Entonces,

$$Q = 180 - 240 = -60 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por tanto, debe retirarse una cantidad de calor igual a 60 kJ por kilogramo de aire comprimido.

Ejemplo 2.8 Se bombea agua a 200(°F) de un tanque de almacenamiento con una rapidez de $50(\text{gal})(\text{min})^{-1}$. El motor de la bomba proporciona trabajo a razón de 2(HP). El agua pasa por un intercambiador de calor, entregando calor a razón de 40 $000(\text{Btu})(\text{min})^{-1}$, para después ser depositada en un segundo tanque de almacenamiento que se encuentra a una altura de 50(ft) por encima del primer tanque. ¿Cuál es la temperatura del agua depositada en el segundo tanque?

SOLUCIÓN Éste es un proceso de flujo continuo en estado estable, para el que se aplica la ecuación (2.9b). Las velocidades inicial y final del agua en los tanques de almacenamiento son despreciables, con lo que puede omitirse el término $\Delta u^2/2g_c$. Los demás términos están expresados en unidades de $(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$ a través del empleo de factores de conversión apropiados. A 200(°F) la densidad del agua es $60.1(\text{lb}_m)(\text{ft})^{-3}$, y $1(\text{ft})^3$ equivale a 7.48(gal); por tanto, la rapidez con la que fluye la masa es

$$(50)(60.1/7.48) = 402(\text{lb}_m)(\text{min})^{-1}$$

a partir de lo cual se obtiene

$$Q = -40\ 000/402 = -99.50(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Puesto que 1(HP) equivale a 42.41(Btu)(min^{-1}), el trabajo en la flecha es

$$W_s = (2)(42.41)/(402) = 0.21(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Si se toma la aceleración local de la gravedad como el valor estándar de 32.174(ft)(s)$^{-2}$, el término que corresponde a la energía potencial es

$$\frac{g}{g_c}\Delta z = \left(\frac{32.174}{32.174}\right)\frac{(50)}{(778.16)} = 0.06(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Con la ecuación (2.9b), AH ahora es:

$$\text{AH} = Q + W_s - \frac{g}{g_c}\text{Az} = -99.50 + 0.21 - 0.06 = -99.35(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

La entalpía del agua a 200(°F) está dada por las tablas de vapor como 168.09(Btu)(lbm)$^{-1}$. Por tanto,

$$\Delta H = H_2 - H_1 = H_2 - 168.09 = -99.35$$

Y

$$H_2 = 168.09 - 99.5 = 68.74(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

La temperatura del agua que tiene esta entalpía se obtiene de las tablas de vapor y es

$$t = 100.74(°\text{F})$$

En este ejemplo, W_s y $(g/g_c)\Delta z$ son pequeños comparados con Q y, para fines prácticos, pueden despreciarse.

2.7 Equilibrio

La palabra *equilibrio* denota una condición estática, la ausencia de un cambio. En termodinámica, el término se emplea no sólo para denotar la ausencia de cambio, sino también la ausencia de cualquier *tendencia* hacia un cambio a escala macroscópica. Así, un sistema en equilibrio es aquel que existe bajo condiciones tales que no haya ninguna tendencia para que se presente un cambio de estado. Puesto que cualquier tendencia hacia el cambio está provocada por una fuerza impulsora de cualquier clase, la ausencia de tal tendencia también indica la ausencia de cualquier fuerza impulsora. De aquí que un sistema en equilibrio pueda describirse como aquel donde todas las fuerzas tienen un balance exacto. La presencia o no de un cambio en un sistema que no está en equilibrio depende de la resistencia y de la fuerza impulsora. Muchos sistemas experimentan cambios no medibles, incluso bajo la influencia de fuerzas impulsoras grandes, debido a una resistencia muy grande.

Distintas clases de fuerzas impulsoras tienden a producir clases diferentes de cambios. Las fuerzas mecánicas tales como la presión sobre un pistón tienden a

provocar la transferencia de energía como trabajo; las diferencias de temperatura tienden a causar el flujo de calor; los potenciales químicos tienden a hacer que las sustancias reaccionen químicamente 0 que sean transferidas de una fase a otra. En el equilibrio, todas las fuerzas se encuentran balanceadas. A menudo tiene que tratarse con sistemas que se encuentran en un equilibrio parcial. En muchas aplicaciones de la termodinámica, las reacciones químicas no son de interés. Por ejemplo, una mezcla de hidrógeno y oxígeno bajo condiciones ordinarias no está en equilibrio químico, debido a la fuerza impulsora tan grande necesaria para la formación de agua. En ausencia de reacciones químicas, este sistema bien puede estar en equilibrio térmico y mecánico, y los procesos puramente físicos pueden analizarse sin considerar las reacciones químicas posibles.

2.8 Regla de las fases

Como ya se mencionó, el estado de un fluido puro homogéneo queda determinado cada vez que se dan valores definidos a dos propiedades termodinámicas intensivas. En contraste, cuando ***dos*** fases están en equilibrio, el estado del sistema es determinado cuando se especifica una de dichas propiedades. Por ejemplo, la mezcla de vapor y agua líquida en equilibrio a 101.33 kPa sólo puede existir a 100°C. Es imposible cambiar la temperatura sin cambiar también la presión si se desea que el vapor y el líquido continúen existiendo en equilibrio.

El número de variables independientes que debe fijarse de manera arbitraria para establecer el estado ***intensivo*** de ***cualquier*** sistema, esto es, el número de ***grados de libertad*** F del sistema, está dado por la célebre regla de las fases de J. Willard Gibbs,[7] quien la dedujo en 1875 a partir de consideraciones puramente teóricas. A continuación se presenta esta regla sin demostración, en la forma que se aplica a los sistemas donde no hay reacciones químicas:[8]

$$\boxed{F = 2 - \pi + N} \tag{2.11}$$

donde π = número de fases, y N = número de especies químicas.

El estado intensivo de un sistema en el equilibrio queda establecido cuando se fijan la temperatura, la presión y las composiciones de todas sus fases. Por tanto, éstas son las variables de la regla de las fases, pero no todas ellas son independientes. La regla de las fases proporciona el número de variables de este conjunto que deben especificarse de manera arbitraria para fijar el valor del resto de las variables de la regla de las fases.

Una ***fase*** es una región homogénea de materia. Un gas o mezcla de gases, un líquido o una solución líquida y un cristal sólido son ejemplos de fases. No es nece-

[7]Josiah Willard Gibbs (1839-1903) fue un físico y matemático norteamericano.

[8]La justifkación de la regla de las fases para sistemas donde no hay reacciones está dada en la sección 12.2, mientras que la regla de las fases para sistemas con reacciones químicas se considera en la sección 15.8.

sario que la fase sea continua; ejemplos de fases discontinuas son un gas disperso en la forma de burbujas dentro de un líquido, un líquido disperso como gotas en otro líquido que no es miscible y un sólido cristalino disperso ya sea en un gas o en un líquido. En cada caso, la fase dispersa está distribuida en una fase continua. En la frontera entre fases siempre ocurre un cambio abrupto en las propiedades. Si bien puede darse la coexistencia entre fases, para poder aplicar la regla de las fases es necesario que éstas *se encuentren en equilibrio.* Un ejemplo de sistema en equilibrio formado por tres fases es una solución de sal y agua, saturada y en ebullición, donde se tiene presente un exceso de cristales de sal. En este caso las tres fases son la sal cristalina, la solución acuosa saturada y el vapor generado por la ebullición.

Las variables de la regla de las fases son propiedades *intensivas,* independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. Por tanto, la regla de las fases proporciona la misma información para un sistema grande que para uno pequeño, así como para cantidades relativas distintas entre las fases presentes. Por otra parte, las únicas composiciones que son variables de la regla de las fases son las de cada fase. Las composiciones globales o totales no son variables de la regla de las fases cuando existe más de una fase.

El número mínimo de grados de libertad para cualquier sistema es cero. Cuando $F = 0$, el sistema es invariante, y la ecuación (2.11) se convierte en $\pi = 2 + N$. Este valor de π es el número máximo de fases que pueden coexistir en el equilibrio para un sistema que contiene N especies químicas. Cuando $N = 1$, este número es 3, algo característico de un punto triple. Por ejemplo, el punto triple del agua, donde existen líquido, vapor y hielo juntos en equilibrio, se presenta a 0.01°C y 0.0061 bar. Cualquier cambio en estas condiciones hará que al menos una de las fases desaparezca.

Ejemplo 2.9 ¿Cuántos grados de libertad tiene cada uno de los sistemas siguientes?

a) Agua líquida en equilibrio con su propio vapor.

b) Agua líquida en equilibrio con una mezcla de vapor de agua y nitrógeno.

c) Una solución líquida de alcohol en agua en equilibrio con su propio vapor.

SOLUCIÓN *a*) El sistema contiene sólo una especie química. Existen dos fases (líquida y vapor). Por tanto,

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 1 = 1$$

Este resultado está de acuerdo con el hecho bien conocido de que para una presión dada el agua sólo tiene un punto de ebullición. Por tanto, para un sistema que contiene agua en equilibrio con su vapor, debe especificarse la temperatura o la presión, pero no ambas.

b) En este caso están presentes dos especies químicas. De nuevo existen dos fases. Por tanto,

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$$

En este ejemplo se observa que la adición de un gas inerte a un sistema de agua, en equilibrio con su vapor cambia las características del sistema. Ahora la temperatura y la presión pueden variar de manera independiente, pero una vez que tienen un valor fijo el sistema descrito puede existir en equilibrio sólo para una composición particular de la fase de vapor. (Si se considera que la solubilidad del nitrógeno en agua es despreciable, entonces no es necesario tomar en cuenta la composición de la fase líquida.)

c) En este caso, N = 2 y π = 2. Por tanto,

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$$

Las variables de la regla de las fases son la temperatura, la presión y las composiciones de fase. Las variables de composición son la fracción masa o la fracción molar de las especies presentes en la fase, cuya suma debe ser uno para cada fase. Por tanto, si se fija la fracción molar del agua en la fase líquida, esto determinará automáticamente la fracción molar del alcohol. No es posible especificar estas dos composiciones de manera arbitraria.

2.9 El proceso reversible

El desarrollo de la termodinámica se facilita con la introducción de una clase especial de proceso, donde no hay flujo, caracterizado como ***reversible.*** Un proceso es reversible ***cuando su dirección puede invertirse en cualquier punto por un cambio infinitesimal en las condiciones externas.***

Para ilustrar la naturaleza de un proceso reversible, se examinará la expansión simple de un gas contenido en una combinación pistónlcilindro. El aparato se muestra en la figura 2.4, inmerso en un espacio donde se ha hecho vacío. Como sistema, se elige el gas atrapado dentro del cilindro; todo lo demás constituye los alrededores. El proceso de expansión ocurre cuando se retira masa del pistón. Para hacer el proceso lo más sencillo posible, se supondrá que cl pistón se desliza sin fricción dentro del cilindro, y que el pistón y el cilindro no absorben ni transmiten calor. Por otro lado, dado que la densidad del gas dentro del cilindro es baja y debido a que la masa del gas es pequeña, se ignorarán los efectos de la gravedad sobre el contenido del cilindro. Esto significa que los gradientes de presión inducidos por la gravedad en el gas serán considerados como muy pequeños en relación con su presión, y que los cambios en la energía potencial del gas se tomarán como despreciables en comparación con los cambios de energía potencial del ensamble del pistón.

El pistón de la figura 2.4 confina el gas a una presión suficiente para balancear el peso del pistón y de todo lo que éste soporta. La situación anterior constituye una condición de equilibrio, ya que el sistema no experimenta ninguna tendencia a cambiar. Para que el pistón se eleve es necesario quitar la masa que está encima de él. Suponga primero que se retira repentinamente del pistón una masa m, poniendo ésta en una repisa (que está al mismo nivel). El pistón se acelerará con dirección hacia arriba, alcanzando su velocidad máxima en el punto donde la fuerza hacia arriba sobre el pistón se equilibre con el peso de éste. El momento del pistón lo llevará auna altura máxima, donde el movimiento cambiará de dirección.

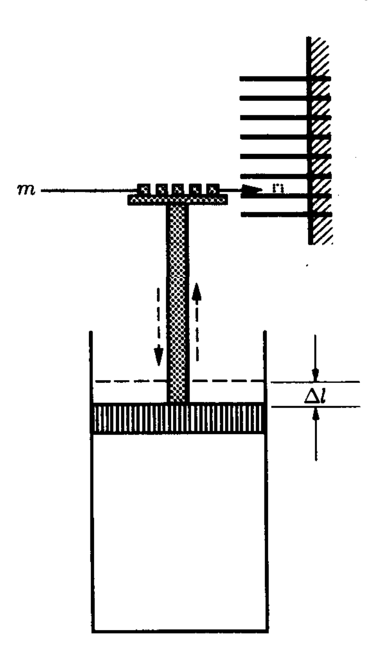


Figura 2.4: Expansión de un gas.

Si el pistón se mantuviera en esta posición de elevación máxima, su energía potencial aumentaría hasta ser casi igual al trabajo hecho por el gas durante el inicio del movimiento. Sin embargo, sin ninguna restricción presente para el desplazamiento, el pistón oscila con una amplitud que decrece con el tiempo hasta alcanzar el reposo en una nueva posición de equilibrio a una altura mayor que la inicial.

Las oscilaciones del pistón son amortiguadas debido a que la naturaleza viscosa del gas convierte gradualmente el movimiento grueso dirigido de las moléculas en un movimiento molecular caótico. Este proceso ***disipativo*** transforma parte del trabajo hecho inicialmente por el gas para acelerar el pistón de nuevo en energía interna del gas. Una vez que se inicia el proceso, ningún cambio ***infinitesimal*** en las condiciones externas podrá revertir su dirección; el proceso es irreversible.

Todos los procesos que se llevan a cabo en tiempo finito con sustancias reales están acompañados en cierto grado por efectos disipativos de una clase u otra y, en consecuencia, todos son irreversibles. Sin embargo, es posible imaginar procesos que están libres de efectos disipativos. Para el proceso de expansión de la figura 2.4, tales efectos tienen su origen en el retiro repentino de una masa finita del pistón. El desbalance resultante en las fuerzas que actúan sobre el pistón provoca la aceleración de éste y conduce a su oscilación subsecuente. El retiro repentino de cantidades menores de masa reduce, pero no elimina, este efecto disipativo. Incluso el retiro de una masa infinitesimal lleva a que el pistón oscile con una amplitud infinitesimal, lo que trae como consecuencia un efecto disipativo. Sin embargo, es posible ***imaginar*** un proceso donde se retiran del pistón cantidades pequeñas de masa, una detrás de otra, con una rapidez tal que la elevación del pistón es continua, donde las oscilaciones se presentan sólo al final del proceso.

El caso límite de esta sucesión de retiro de masas infinitesimales del pistón queda aproximado cuando la masa m de la figura 2.4 es remplazada por una pila de polvo, mismo que va cayendo del pistón en un hilo muy fino. Durante este proceso, el pistón se eleva con una rapidez uniforme pero pequeña, y el polvo que cae en un recipiente tiene cada vez una altura mayor en éste. El sistema nunca se desplaza más que diferencialmente, ya sea de su equilibrio interno o del equilibrio con los alrededores. Si se detiene la caída de polvo del pistón y se invierte la dirección en la que se transfiere el polvo, entonces el proceso cambia de dirección y regresa a lo largo de la trayectoria original. Al cabo de cierto tiempo, el sistema y sus alrededores regresan a sus condiciones iniciales. El proceso original es reversible.

Sin la hipótesis de un pistón sin fricción, no es posible imaginar un proceso reversible. Si el pistón se pega debido a la fricción, entonces debe retirarse una masa finita antes de que el pistón se libere. En este caso, no se mantiene la condición de equilibrio necesaria para la reversibilidad. Por otra parte, la fricción entre dos partes deslizantes es un mecanismo para la disipación de energía mecánica en energía interna.

Lo dicho hasta el momento se ha centrado en un proceso sencillo donde no hay flujo, la expansión de un gas en un cilindro. El proceso opuesto, la compresión del gas en un cilindro, se describe exactamente de la misma manera. Sin embargo, existen muchos procesos que están manejados por fuerzas diferentes a las mecánicas. Por ejemplo, el flujo de calor ocurre cuando existe una diferencia de temperatura, la electricidad fluye bajo la influencia de una fuerza electromotriz, y las reacciones químicas aparecen debido a la existencia de un potencial químico. En general, un proceso es reversible cuando la fuerza impulsora neta que actúa sobre él tiene una magnitud diferencial. Por tanto, el calor se transfiere de manera reversible cuando fluye de un objeto finito, a una temperatura T, hacia otro que tiene una temperatura $T - dT$.

El concepto de una reacción química reversible puede ilustrarse con la descomposición del carbonato de calcio, el cual cuando se calienta forma óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso. En el equilibrio, para una temperatura dada, el sistema ejerce una presión de descomposición definida de CO_2. Cuando la presión desciende por debajo de este valor, el $CaCO_3$ se descompone. Supóngase que se tiene un cilindro con un pistón sin fricción que contiene $CaCO_3$, Ca0 y CO_2 en equilibrio. El cilindro se encuentra sumergido en un baño de temperatura constante, como se muestra en la figura 2.5, con la temperatura ajustada en un valor tal que la presión de descomposición es suficiente para balancear el peso que está sobre el pistón. El sistema se encuentra en equilibrio mecánico, la temperatura del sistema es igual a la del baño y la reacción química se mantiene balanceada por la presión del CO_2. Cualquier cambio en las condiciones, por pequeño que sea, perturbará el equilibrio y hará que la reacción avance en una dirección u otra. Si el peso se incrementa de manera diferencial, entonces la presión de CO:! aumentará diferencialmente, y el CO_2 se combinará con el Ca0 para formar $CaCO_3$, permitiendo con ello que el peso disminuya lentamente. El calor generado por esta reacción aumenta la temperatura del cilindro, con lo que fluye calor hacia el baño. La disminución diferencial en el peso provoca la cadena opuesta de eventos. Se obtienen los mismos resultados si la temperatura del baño aumenta o disminuye. Si la

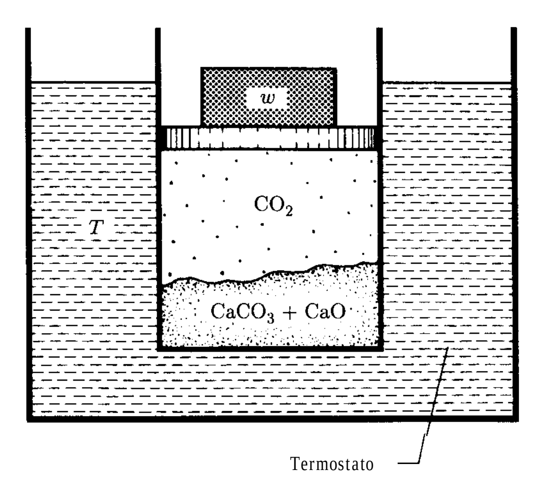


Figura 2.5: Reversibilidad de una reacción química.

temperatura del baño aumenta de manera diferencial, fluye calor hacia el cilindro y el carbonato de calcio se descompone. El CO_2 generado hace que la presión aumente de manera diferencial, lo que a su vez hace que se eleven el pistón y el peso. Lo anterior continúa hasta que el $CaCO_3$ se descompone completamente. El proceso es reversible, ya que el sistema nunca se desplaza del equilibrio más que de manera diferencial, y sólo una disminución diferencial de la temperatura del baño hará que el sistema regrese a su estado inicial.

Algunas veces las reacciones químicas se llevan a cabo en una celda electrolítica, y en este caso pueden mantenerse balanceadas por la aplicación de una diferencia de potencial. Si una de estas celdas contiene dos electrodos, uno de zinc y otro de platino, sumergidos en una solución acuosa de ácido clorhídrico, la reacción que se lleva a cabo es

$$Zn + 2HCl \rightleftharpoons H_2 + ZnCl_2$$

La celda se mantiene bajo condiciones fijas de temperatura y presión, y los electrodos están conectados externamente a un potenciómetro. Si la fuerza electromotriz producida por la celda queda balanceada de manera exacta por la diferencia de potencial del potenciómetro, entonces la reacción se mantiene en equilibrio. Puede hacerse que la reacción avance hacia la derecha con una disminución pequeña de la diferencia de potencial opuesta; o puede invertirse con un aumento correspondiente en la diferencia de potencial de modo que ésta sea mayor que la fem de la celda.

En resumen, un proceso reversible no tiene fricción; nunca se sale del equilibrio más que de manera diferencial y, por tanto, recorre üna sucesión de estados de equilibrio; las fuerzas impulsoras tienen una magnitud diferencial; la dirección del proceso puede invertirse en cualquier punto mediante un cambio diferencial en las condiciones externas, haciendo que el proceso vuelva a recorrer su trayectoria, restaurando el estado inicial del sistema y sus alrededores:

En la sección 1.7 se dedujo una ecuación para el trabajo de compresión o expansión de un gas provocado por el desplazamiento diferencial de un pistón en un cilindro:

$$dW = -P\,dV \tag{1.2}$$

El trabajo hecho sobre elsistema está dado por esta ecuación sólo cuando se tienen ciertas características del proceso reversible. El primer requisito es que el sistema se desplace sólo de manera infinitesimal a partir de un estado de equilibrio *interno*, caracterizado por una temperatura y presión uniformes. Con esto el sistema tiene siempre un conjunto identificable de propiedades, incluida la presión P. El segundo requisito es que el sistema no se desplace más que infinitesimalmente del punto de equilibrio mecánico con sus alrededores. En este caso, la presión interna P nunca queda más que un poco desbalanceada con la fuerza externa, con lo que puede hacerse la sustitución $F = PA$ que transforma la ecuación (1.1) en la ecuación (1.2). Los procesos para los que se cumplen estos requisitos se conocen como *mecánicamente reversibles*. Para tales procesos, la ecuación (1.3) proporciona correctamente el trabajo hecho sobre el sistema:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV \tag{1.3}$$

El proceso reversible es ideal, ya que en la práctica no existen procesos que tengan todas sus características; éste representa un límite al desempeño de un proceso real. En termodinámica, lo usual es calcular el trabajo hecho para procesos reversibles, debido a la facilidad con la que puede hacerse el análisis matemático de éstos. En realidad la opción es realizar estos cálculos o ninguno. La combinación de resultados para procesos reversibles *y* de *eficiencias* apropiadas permite obtener aproximaciones razonables del trabajo de un proceso real.

Ejemplo 2.10 Una combinación pistón/cilindro horizontal se coloca en un baño que tiene una temperatura constante. El pistón sc desliza en cl cilindro con una fricción despreciable y una fuerza externa lo mantiene en su lugar, actuando en contra de la presión inicial ejercida por el gas, que es de 14 bar. El volumen inicial del gas es $V_1^t = 0.03\ \text{m}^3$, donde el superíndice denota un volumen *total* más que molar. La fuerza externa sobre el pistón disminuye de manera. gradual, permitiendo que el gas se expanda hasta que su volumen se duplique. Un experimento muestra que bajo estas condiciones el volumen del gas está relacionado con su presión de modo tal que el producto PV^t es constante. Calcule el trabajo hecho por el gas al cambiar la fuerza externa.

¿Cuánto trabajo se hubiese hecho si la fuerza externa se reduce súbitamente a la mitad de su valor inicial en lugar de hacerlo de manera gradual?

SOLUCIÓN El proceso, cuando se lleva a cabo con lentitud, es mecánicamente reversible, por lo que puede aplicarse la ecuación (1.3). Si $PV^t = k$, entonces $P = k/V^t$, y

$$W = -k \int_{V_1^t}^{V_2^t} \frac{dV^t}{V^t} = -k \ln \frac{V_2^t}{V_1^t}$$

Pero

$$V_1^t = 0.03 \text{ m}^3 \qquad V_2^t = 0.06 \text{ m}^3$$

Y

$$k = PV' = P_1 V_1^t = (14 \times 10^5)(0.03) = 42\,000 \text{ J}$$

Por tanto,

$$W = -42\,000 \ln 2 = -29\,112 \text{ J}$$

La. presión final es

$$P_2 = \frac{k}{V_2^t} = \frac{42\,000}{0.06} = 700\,000 \text{ Pa} \qquad 0 \qquad 7 \text{ bar}$$

En el segundo caso, después de haber retirado la mitad de la fuerza inicial, el gas experimenta una expansión repentina contra una fuerza constante equivalente a una presión de 7 bar. Después de cierto tiempo, el sistema regresa a una condición de equilibrio idéntica al estado final alcanzado en el proceso reversible. Por tanto, AV' no cambia, y el trabajo neto realizado es igual al producto de la presión externa equivalente y el cambio de volumen, o

$$W = -(7 \times 10^5)(0.06 - 0.03) = -21\,000 \text{ J}$$

Es evidente que el proceso es irreversible y si se le compara con el proceso reversible, se dice entonces que tiene una eficiencia de

$$\frac{21000}{29\,112} = 0.721 \qquad 0 \qquad 72.1\%$$

Ejemplo 2.11 La combinación pistón/cilindro de la figura 2.6 contiene gas nitrógeno atrapado debajo del pistón a una presión de 7 bar. El pistón se mantiene en su lugar con unos seguros. El espacio que sc encuentra encima del pistón está evacuado. Se fíja una bandeja al vástago del pistón asegurando en ella una masa *m* de 45 kg. El pistón, cl vástago y la bandeja tienen juntos una masa de 23 kg. Los seguros que sostienen al pistón se sueltan permitiendo que el pistón suba con rapidez hasta tocar la parte superior del cilindro. El pistón se mueve una distancia de 0.5 m. La aceleración local de la gravedad es 9.8 m s^{-2}. Estudie los cambios de energía originados por este proceso.

SOLUCIÓN Este ejemplo sirve para ilustrar algunas de las dificultades que aparecen cuando se analiza un proceso irreversible donde no hay flujo. En este caso se considera al gas como el sistema. De acuerdo con la definición básica, el trabajo hecho por el gas sobre los alrededores es igual a $\int P' \, dV^t$, donde P' es la presión ejercida por el gas sobre la cara del pistón. Dado que la expansión es muy rápida, existen gradientes de presión en el gas, y no es posible evaluar P' y tampoco la integral. Sin embargo, puede evitarse el cálculo del trabajo regresando a la ecuación (2.1). El cambio en la energía total del sistema (el gas) es igual al cambio en su energía interna. Para $Q = 0$, los cambios de energía en los alrededores consisten en

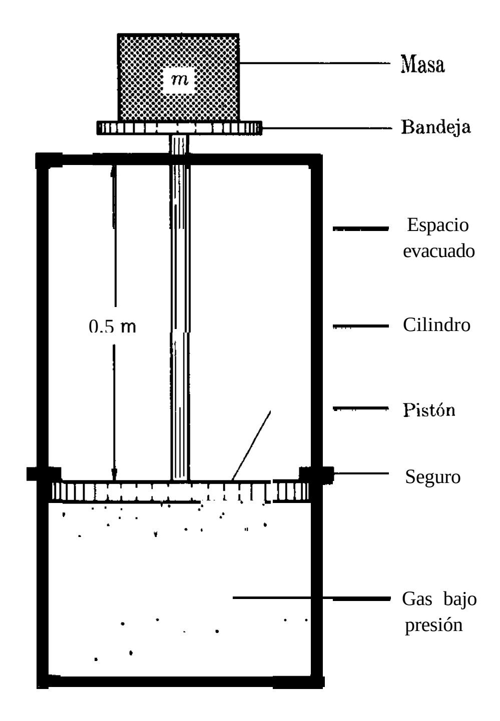


Figura 2.6: Diagrama para el ejemplo 2.11.

cambios en la energía potencial del pistón, cl vástago, la bandeja y la masa m, así como en cambios en la energía interna del pistón, cl vástago y cl cilindro. Por consiguiente, la ecuación (2.1) puede escribirse como

$$\Delta U_{\text{sist}} + (\Delta U_{\text{alrd}} + \Delta E_{P\,\text{alrd}}) = 0$$

El término de energía potencial es

$$\Delta E_{p\,\text{alrd}} = (45 + 23)(9.8)(0.5) = 333.2 \text{ N m}$$

Por tanto,

$$\Delta U_{\text{sist}} + \Delta U_{\text{alrd}} = -333.2 \text{ N m} = -333.2 \text{ J}$$

y no es posible determinar los cambios individuales de energía interna que ocurren en el conjunto pistón/cilindro.

2.10 Procesos con V y *P* constantes

En este libro se emplean letras mayúsculas, como V y U, para representar los valores *específicos* o ***molares*** de las propiedades termodinámicas extensivas. Se añade el superíndice ***t*** para denotar las propiedades totales de un sistema: V^t, U^t, etc. Una alternativa para un sistema con una masa determinada m o con cierto núme-

ro de moles n, es multiplicar cada propiedad molar o específica por el símbolo apropiado para indicar de manera explícita la cantidad de sustancia presente en el sistema: mU o nU, mV o nV, etc. Para un sistema cerrado de n moles, la ecuación (2.4) se convierte en

$$d(nU) = dQ + dW \tag{2.12}$$

donde Q y Wrepresentan siempre el calor y el trabajo ***totales,*** sin importar cuál sea el valor de n.

El trabajo de un proceso donde no hay flujo y que es mecánicamente reversible está dado por

$$dW = -Pd(nV) \tag{2.13}$$

Si este proceso se lleva a cabo a volumen constante, el trabajo es cero; si ocurre a presión constante, entonces la integración proporciona el siguiente resultado

$$W = -nP\,\Delta V$$

Cuando se combina con la ecuación (2.13), la ecuación (2.12) se convierte en

$$d(nU) = dQ - Pd(nV) \tag{2.14}$$

La expresión anterior es la ecuación general de la primera ley para un proceso donde no hay flujo y que es mecánicamente reversible. Si además el proceso ocurre a volumen constante, entonces el trabajo es cero, y

$$dQ = d(nU) \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.15}$$

Después de integrar

$$Q = n\,\Delta U \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.16}$$

Por tanto, para un proceso donde no hay flujo, que se lleva a cabo a volumen constante y que es mecánicamente reversible, el calor transferido es igual al cambio en la energía interna del sistema.

La ecuación (2.5), que define la entalpía, puede escribirse como

$$nH = nU + P(nV)$$

Para un cambio de estado infinitesimal a presión constante,

$$d(nH) = d(nU) + Pd(nV)$$

Al combinar este resultado con la ecuación (2.14), se tiene que

$$dQ = d(nH) \qquad (P \text{ constante}) \tag{2.17}$$

y, después de integrar,

$$Q = n \Delta H \qquad (P \text{ constante}) \qquad \textbf{(2.18)}$$

Por tanto, para un proceso donde no hay flujo, que se realiza a presión constante y que es mecánicamente reversible, el calor transferido es igual al cambio de entalpía del sistema. La comparación de las dos últimas ecuaciones con las ecuaciones (2.15) y (2.16) muestra que la entalpía juega un papel en los procesos a presión constante análogo a la energía interna en un proceso a volumen constante.

2.11 Capacidad calorífica

Ya se comentó que el calor es visto a menudo en relación con cl efecto que tiene sobre el objeto hacia o desde el cual se transfiere. Lo anterior constituye el origen de la idea de que un cuerpo tiene una capacidad para el calor. Entre más pequeño sea el cambio de temperatura en un cuerpo provocado por la transferencia de una cantidad de calor dada, mayor es su capacidad. Por otra parte, la *capacidad calorífica* puede definirse como

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

La dificultad con esta expresión es que hace que C, al igual que Q, sea una cantidad que dependa del proceso más que una función de estado. Sin embargo, lo anterior sugiere la posibilidad de definir más de una capacidad calorífica útil.

De hecho, existen dos capacidades caloríficas de uso muy común para fluidos homogéneos; si bien sus nombres contradicen cl hecho, las dos son funciones de estado, definidas sin ambigüedad en relación con otras funciones de estado:

Capacidad calorífica a volumen constante

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (2.19)$$

Capacidad calorífica a presión constante

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \textbf{(2.20)}$$

Estas definiciones acomodan tanto capacidades caloríficas molares como específicas (las que usualmente se conocen como calores específicos), lo que depende del hecho de que Uy ***H*** sean propiedades molares o específicas.

Aunque las definiciones de C_V y C_P no hacen referencia a ningún proceso, cada una, permite una descripción especialmente sencilla de un proceso en particu-

lar. Es así como, si se tiene un proceso a volumen constante, la ecuación (2.19) puede escribirse como

$$dU = C_V dT \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.21}$$

Al integrar se tiene que

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.22}$$

Para un proceso a volumen constante y mecánicamente reversible, este resultado puede combinarse con la ecuación (2.16) para dar

$$Q = n\,\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.23}$$

Considere ahora el caso donde el volumen cambia durante el proceso, pero es el mismo al iniciar y terminar éste. Este proceso no puede llamarse, de manera correcta, a volumen constante, aun cuando $V_2 = V_1$ y $\Delta V = 0$. Sin embargo, los cambios en las funciones o propiedades de estado no dependen de la trayectoria y, por tanto, son los mismos para todos los procesos que conduzcan, partiendo de las mismas condiciones iniciales, a las mismas condiciones finales. Por tanto, los cambios de propiedad para este caso pueden calcularse a partir de las ecuaciones que corresponden a un proceso que se lleva a cabo verdaderamente a volumen constante y que conducen a las mismas condiciones finales a partir de las mismas condiciones iniciales. Para tales procesos, la ecuación (2.22) da como resultado $\Delta U = \int C_V dt$, debido a que U, C_V y T son todas funciones o propiedades de estado. Por otro lado, Q depende de la trayectoria, y la ecuación (2.23) es una expresión válida para Q sólo para procesos a ***volumen constante.*** Por la misma razón, ***W es*** en general cero para procesos a volumen constante únicamente. Esta discusión muestra la razón por la que debe hacerse una distinción cuidadosa entre las funciones de estado y el trabajo y el calor. El principio de que las funciones de estado son independientes del proceso es un concepto útil e importante. Por consiguiente, para el cálculo de cambios en las propiedades, el proceso en cuestión puede remplazarse por cualquier otro procese que alcance el mismo cambio en el estado. Tal proceso alternativo puede escogerse, por ejemplo, debido a su simplicidad.

Para un proceso a presión constante, la ecuación (2.20) puede escribirse como

$$dH = C_P dT \qquad (P \text{ constante}) \tag{2.24}$$

de aquí que

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \qquad (P \text{ constante}) \tag{2.25}$$

Para un proceso a presión constante y mecánicamente reversible, el resultado anterior puede combinarse con la ecuación (2.18) para obtener

$$Q = n\,\Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT \qquad (P \text{ constante}) \tag{2.26}$$

Puesto que H, C_P y T son todas funciones de estado, la ecuación (2.25) se aplica a cualquier proceso para el que $P_2 = P_1$, sin importar en realidad si se lleva. o no a cabo a presión constante. Sin embargo, sólo es posible calcular el calor y el trabajo para un proceso a presión constante y mecánicamente reversible con las ecuaciones $Q = n\,\Delta H$, $Q = n\int C_P\,dT$ y $W = -Pn\,\Delta V$.

Ejemplo 2.12 Un gas ideal es aquel para el cual PV/T es una constante, sin importar los cambios que experimente. Este gas tiene un volumen de 0.02271 $m^3\ mol^{-1}$ a 0°C y 1 bar. En el siguiente problema, el aire puede considerarse un gas ideal con capacidades caloríficas constantes

$$C_V = (5/2)R \qquad y \qquad C_P = (7/2)R$$

donde R = 8.314 J $mol^{-1}\ K^{-1}$. Por tanto,

$$C_V = 20.785 \qquad y \qquad C_P = 29.099 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Las condiciones iniciales del aire son 1 bar a 25°C. El gas se comprime a 5 bar y 25°C siguiendo dos procesos distintos mednicamentc reversibles. Calcule los requerimientos de calor y trabajo así como la ΔU y AH del aire para cada trayectoria:

a) Enfriamiento a presión constante seguido por calentamiento a volumen constante.

b) Calentamiento a volumen constante seguido por enfriamiento a presibn constante.

SOLUCIÓN En cada caso se toma como sistema 1 mol de aire contenido en un conjunto imaginario pistón/cilindro. Puesto que el proceso se considera como mecánicamente reversible, es posible suponer que el movimiento del pistón dentro del cilindro se hace sin fricción. El volumen inicial del aire es

$$V_1 = (0.02271)\left(\frac{298.15}{273.15}\right) = 0.02479 \text{ m}^3$$

$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_2}{T_1}$

El volumen final es

$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$V_2 = V_1\frac{P_1}{P_2} = (0.02479)\frac{1}{5} = 0.004958 \text{ m}^3$$

a) En este caso, durante la primera etapa, el aire se enfría a una presibn constante de 1 bar hasta que se alcanza un volumen final de 0.004958 m^3. Durante la segunda etapa, el volumen se mantiene constante en este valor mientras que el aire se caliente hasta llegar a su estado final. La temperatura del aire al final del paso de enfriamiento es

$$T = (298.15)\left(\frac{0.004958}{0.02479}\right) = 59.63 \text{ K}$$

Para esta etapa la presión es constante. De acuerdo con la ecuación (2.26),

$$Q = AH = C_P \, AT = (29.099)(5.63 - 298.15) = -6\ 941 \text{ J}$$

Puesto que ΔU = AH $- \Delta(PV)$ = AH-P AV, entonces

$$\Delta U = -6\ 941 - (1 \times 10^5)(0.004958 - 0.02479) = -4\ 958 \text{ J}$$

En la segunda etapa, el aire se calienta a volumen constante. Por la ecuación (2.23),

$$\Delta U = Q = C_V \, AT = (20.785)(298.15 - 59.63) = 4\ 958 \text{ J}$$

El proceso completo representa la suma de sus etapas. Por consiguiente,

$$Q = -6\ 941 + 4\ 958 = -1\ 983 \text{ J}$$

Y

$$\Delta U = -4\ 958 + 4\ 958 = 0$$

Puesto que la primera ley se aplica a todo el proceso, $\Delta U = Q + W$ y, por tanto,

$$0 = -1983 + W$$

En consecuencia,

$$W = 1\ 983 \text{ J}$$

La ecuación (2.7), AH = $\Delta U + \Delta(PV)$, también se aplica a todo el proceso. Pero $T_1 = T_2$, y por consiguiente $P_1V_1 = P_2V_2$. De aquí que $\Delta(PV) = 0$ y

$$AH = \Delta U = 0$$

b) En este caso se emplean dos etapas diferentes para llegar al mismo estado final del aire. En la primera el aire se calienta a volumen constante, igual a su volumen inicial, hasta que se alcanza la presión final de 5 bar. Durante la segunda etapa, cl aire se enfría a una presión constante de 5 bar hasta llegar a su estado final. La temperatura del aire al término de la primera etapa es

$$T = (298.15)(5/1) = 1490.75 \text{ K}$$

Para esta etapa el volumen es constante, y

$$Q = \Delta U = C_V \Delta T = (20.785)(1\ 490.75 - 298.15) = 24\ 788 \text{ J}$$

Para la segunda etapa la presión es constante, y

$$Q = \Delta H = C_P \, AT = (29.099)(298.15 - 1\ 490.75) = -34\ 703 \text{ J}$$

Asimismo

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = AH\text{-}PAV$$

$$\Delta U = -34\ 703 - (5 \times 10^5)(0.004958 - 0.02479) = -24\ 788 \text{ J}$$

Al combinar las dos etapas

$$Q = 24\ 788 - 34\ 703 = -9\ 915 \text{ J}$$

$$\Delta U = 24\ 788 - 24\ 788 = 0$$

$$W = \Delta U - Q = 0 - (-9\ 915) = 9\ 915 \text{ J}$$

y, al igual que antes,

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

Los cambios de propiedad ΔU y AH calculados para el cambio dado en el estado son los mismos para ambas trayectorias. Por otra parte, las respuestas a las partes a) y b) muestran que Q y W dependen de la trayectoria.

Ejemplo 2.13 Calcule los cambios de energía interna y entalpía que se presentan cuando el aire cambia del estado inicial 40(°F) y 10(atm), donde su volumen molar es $36.49(\text{ft})^3(\text{lb mol})^{-1}$, al estado final donde las condiciones son 140(°F) y l(atm). Suponga que para el aire PV/T es constante y que $C_V = 5$ y $C_P = 7(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}$ $(°\text{F})^{-1}$.

SOLUCIÓN Puesto que los cambios en las propiedades son independientes del proceso que los provoca, los cálculos pueden basarse en un proceso mecánicamente reversible de dos etapas, en las que l(lb mol) de aire es a) enfriada a volumen constante hasta alcanzar la presión final y b) calentada a presión constante hasta llegar a la temperatura final. En este caso, las temperaturas absolutas están dadas en la escala de Rankine:

$$T_1 = 40 + 459.67 = 499.67(\text{R})$$

$$T_2 = 140 + 459.67 = 599.67(\text{R})$$

Puesto que $PV = kT$, el cociente T/P es constante para la etapa a). Por tanto, la temperatura intermedia entre las dos etapas es

$$T' = (499.67)(1/10) = 49.97(\text{R})$$

mientras que los cambios de temperatura para las dos etapas son

$$\text{AT}, = 49.97 - 499.67 = -499.70(\text{R})$$

Y

$$\text{AT},, = 599.67 \quad 49.97 = 549.70(\text{R})$$

Para la etapa a), la ecuación (2.22) se convierte en

$$\Delta U_a = C_V \text{ AT},$$

de donde

$$\Delta U_a = (5)(-449.70) = -2\ 248.5(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}$$

Para la etapa *b*), la ecuación (2.25) toma la forma

$$\Delta H_b = C_P \text{ AT},$$

así que

$$\Delta H_b = (7)(549.70) = 3\ 847.9(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}$$

Para la etapa a), la ecuación (2.7) se convierte en

$$\text{AH}, = \Delta U_a + V\,\Delta P_a$$

En consecuencia,

$$\Delta H_a = -2\ 248.5 + 36.49(1-10)(2.7195) = -3\ 141.6(\text{Btu})$$

El factor 2.7195 convierte el producto PV de $(\text{atm})(\text{ft})^3$, que es una unidad de energía, en (Btu). Para la etapa h), la ecuación (2.7) se convierte en

$$\Delta U_b = \Delta H_b - P\,\Delta V_b$$

El volumen final del aire está dado por

$$V_2 = V_1\frac{P_1T_2}{P_2T_1}$$

a partir de la cual se tiene que $V_2 = 437.93(\text{ft})^3$. En consecuencia,

$$\Delta U_b = 3\ 847.9 - (1)(437.93 - 36.49)(2.7195) = 2\ 756.2(\text{Btu})$$

Para las dos etapas juntas,

$$\Delta U = -2\ 248.5 + 2\ 756.2 = 507.7(\text{Btu})$$

$$\text{AH} = -3\ 141.6 + 3\ 847.9 = 706.3(\text{Btu})$$

PROBLEMAS

2.1. Un recipiente no conductivo lleno con 25 kg de agua a 20°C contiene un agitador que se mueve por la acción de la gravedad sobre un peso que tiene una masa de 35 kg. El peso cae con lentitud una distancia de 5 m accionando el agitador. Suponga que todo cl trabajo hecho sobre el peso se transfiere al agua, y que la aceleración local de la gravedad es 9.8 m s^{-2}. Determine:

a) La cantidad de trabajo hecha sobre el agua.

b) El cambio en la energía interna del agua.

c) La temperatura final del agua, para la que C_P = 4.18 kJ kg^{-1} °C^{-1}.

d) La cantidad de calor que debe extraerse del agua para que la temperatura de ésta regrese a su valor inicial.

e) El cambio en la energía total del universo debido a 1) el proceso de bajar el peso, 2) el proceso de enfriar el agua de nuevo a su temperatura inicial y 3) los dos procesos.

2.2. Vuelva a resolver el problema 2.1 para un recipiente aislado que cambia de temperatura junto con el agua y que tiene una capacidad calorífica equivalente a la de 5 kg de agua. Encuentre la solución de dos maneras distintas:

a) Tomando el agua y el recipiente como el sistema.

b) Tomando sólo al agua como el sistema.

2.3. Haga un comentario sobre la factibilidad de enfriar una cocina en el verano abriendo la puerta del refrigerador eléctrico.

2.4. El agua líquida a 180°C y 1 002.7 kPa tiene una energía interna (en una escala arbitraria) de 762.0 $kJ\ kg^{-1}$ y un volumen específico de 1.128 $cm^3\ g^{-1}$.

a) ¿Qué valor tiene la entalpía?

b) El agua se lleva al estado de vapor a 300°C y 1 500 kPa, donde su energía interna es 2 784.4 $kJ\ kg^{-1}$ y su volumen específico es 169.7 $cm^3\ g^{-1}$. Calcule, para cl proceso, ΔU y AH.

2.5. Si un tanque que contiene 20 kg de agua a 20°C posee un agitador que proporciona trabajo al agua con una rapidez de 0.25 kW, ¿cuánto tiempo transcurrirá para que la temperatura del agua aumente a 30°C si no se pierde calor del agua hacia los alrededores? Para el agua, $C_P = 4.18\ kJ\ kg^{-1}\ °C^{-1}$.

2.6. Con respecto a una masa de 1 kg,

a) ¿Qué cambio de altura debe experimentar para que su energía potencial cambie 1 kJ?

b) Si la masa está en reposo, ¿hasta qué velocidad debe acelerarse para que su energía cinética sea 1 kJ?

c) ¿Qué conclusiones indican estos resultados?

2.7. Se añade a un sistema cerrado una cantidad de calor igual a 7.5 kJ, al mismo tiempo que su energía interna disminuye 12 kJ. ¿Cuánta energía se transfiere como trabajo? ¿Cuánto calor se transfiere para un proceso que provoca el mismo cambio pero donde el trabajo es cero?

2.8. Un bloque de acero fundido con un peso de 2 kg tiene una temperatura inicial de 500°C. En un tanque de acero perfectamente aislado, con un peso de 5 kg, están contenidos 40 kg de agua cuya temperatura inicial es de 25°C. El bloque se sumerge en el agua y se permite que el sistema llegue al equilibrio. ¿Cuál es la temperatura final de éste? Ignore cualquier efecto de expansión o contracción, y suponga que los calores específicos son 4.18 $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$ para el aguay 0.50 $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$ para el acero.

2.9. Por una tubería horizontal aislada, con un diámetro interior de 1.5(in) [3.81 cm], fluye nitrógeno en estado estable. Se obtiene una caída de presión en el flujo como resultado del paso a través de una válvula parcialmente abierta. Un poco antes de llegar a la válvula, la presión es 100(psia)[689.5 kPa], la temperatura es 120(°F)[48.9°C], con unavelocidad promedio de $20(ft)(s)^{-1}$ [6.09 $m\ s^{-1}$]. Si la presión después de que el flujo pasa por la válvula es 20 (psia)[137.9 kPa], ¿cuál es la

temperatura? Suponga que para el nitrógeno PV/T es constante, $C_V = (5/2)R$ y $C_P = (7/2)R$. (Los valores de R aparecen en el apéndice A.)

2.10. En una tubería horizontal recta fluye agua líquida a 80(°F)(26.67°C). La tubería no permite el intercambio de calor o trabajo con los alrededores. La velocidad del agua en una tubería que tiene un diámetro interno de 1(in)[2.54 cm] es de 40(ft)(s)$^{-1}$ [12.19 m s^{-1}], hasta que fluye en una sección donde el diámetro de la tubería aumenta repentinamente. ¿Cuál es el cambio en la temperatura del agua si el diámetro en la dirección del flujo es 1.5(in)[3.81 cm]? ¿Si es de 3(in)[7.62 cm]? ¿Cuál es el cambio de temperatura máximo para un alargamiento de la tubería?

2.11. En un serpentín horizontal fluye agua. El serpentín es calentado externamente por un gas que tiene una temperatura alta. A medida que el agua pasa por el serpentín, cambia de estado, esto es, de líquido a 200 kPa y 80°C pasa a vapor a 100 kPa y 125°C. La velocidad con la que entra el agua es de 3 m s^{-1}, mientras que su velocidad de salida es 200 m s^{-1}. Determine el calor transferido a través del serpentín por unidad de masa de agua. Las entalpías de los flujos de entrada y salida son:

Entrada: 334.9 kJ kg^{-1}; Salida: 2 726.5 kJ kg^{-1}.

2.12. Un vapor fluye en estado estable a través de una boquilla convergente, aislada, de 25 cm de longitud y con un diámetro de entrada de 5 cm. A la entrada de la boquilla (estado 1), la temperatura y presión son 325°C y 700 kPa, respectivamente, y la velocidad es de 30 m s^{-1}. A la salida de la boquilla (estado 2), la temperatura y presión del vapor son 240°C y 350 kPa respectivamente. Los valores de las propiedades son

$H_1 = 3\ 112.5$ kJ kg^{-1} $\quad V_1 = 388.61$ cm^3 g^{-1}

$H_2 = 2\ 945.7$ kJ kg^{-1} $\quad V_2 = 667.75$ cm^3 g^{-1}

¿Cuál es la velocidad del vapor a la salida de la boquilla y cuál es el diámetro de esta salida?

2.13. Un sistema, formado por cloroformo, 1,4-dioxano y etanol, existe como un sistema de dos fases vapor/líquido a 50°C y 55 kPa. Se encuentra que, después de la adición de un poco de etanol puro, el sistema se puede regresar al equilibrio dc dos fases, con las mismas T y P iniciales. ¿En qué aspecto ha cambiado este sistema y en cuál no?

2.14. Para el sistema descrito en el problema 2.13:

a) ¿Cuántas variables de la regla de las fases, además de T y P, deben escogerse para fijar la composición de ambas fases?

b) Si la temperatura y presión no experimentan cambios, ¿puede cambiarse la composición *total* del sistema (ya sea añadiendo o quitando material) sin afectar las composiciones de las fases líquida y dc vapor?

2.15. Para lo siguiente, tome $C_V = 20.8$ y $C_P = 29.1$ J mol^{-1} °C^{-1} para el gas nitrógeno:

a) Tres moles de nitrógeno a 30°C, contenidos en un recipiente rígido, se calientan a 250°C. ¿Cuánto calor se requiere si el recipiente tiene una capacidad calorífica despreciable? Si el recipiente pesa 100 kg y tiene una capacidad calorífica de 6.5 kJ kg^{-1} °C^{-1}, ¿cuánto calor se necesita?

b) Un conjunto pistón/cilindro contiene cuatro moles de nitrógeno a 200°C. ¿Cuán-

to calor debe extraerse de este sistema, el cual se mantiene a presión constante, para enfriarlo a 40°C si puede despreciarse la capacidad calorífica del pistón y el cilindro?

2.16. En lo siguiente, tome $C_V = 5$ y $C_P = 7$(Btu)(lb mol)$^{-1}$(°F)$^{-1}$ para el gas nitrógeno:

a) Tres libras mol de nitrógeno a 70(°F) están contenidas en un recipiente rígido, el cual se calienta hasta 350(°F). ¿Cuánto calor se requiere si el recipiente tiene una capacidad calorífica despreciable? Si éste pesa 200(lb_m) y tiene una capacidad calorífica de 0.12(Btu)(lb_m)$^{-1}$(°F)$^{-1}$, ¿cuánto calor se necesita?

b) Cuatro libras mol de nitrógeno a 400(°F) están contenidos en un conjunto pistón/cilindro. ¿Cuánto calor debe extraerse de este sistema, el cual se mantiene a presión constante, para enfriarlo a 150(°F) si se desprecia la capacidad calorífica del pistón y el cilindro?

2.17. Encuentre la ecuación para el trabajo de la compresión isotérmica y reversible de 1 mol de gas contenido en un conjunto pistón/cilindro, si el volumen molar del gas está dado por

$$V = \frac{RT}{P} + b$$

donde b y R son constantes positivas.

2.18. Por una tubería que tiene 3 pulgadas de diámetro entra vapor a una turbina con una velocidad de 10(ft)(s)$^{-1}$ a 200(psia) y 600(°F)[estado 1]. La descarga de la turbina se lleva a cabo a través de una tubería que tiene un diámetro de 10 pulgadas, con una presión de 5(psia) y 200(°F) [estado 2]. ¿Cuál es la potencia de salida de la turbina?

H_1 = 1 322.6(Btu)(lb_m)$^{-1}$ V_1 = 3.058(ft)^3(lb_m)$^{-1}$

H_2 = 1 148.6(Btu)(lb_m)$^{-1}$ V_2 = 79.14(ft)^3(lb_m)$^{-1}$

2.19. En un compresor enfriado por agua entra dióxido de carbono gaseoso con condiciones iniciales P_1 = 15(psia) y T_1 = 50(°F), y se descarga con condiciones finales P_2 = 520(psia) y T_2 = 200(°F). El flujo de CO_2 que entra, fluye por una tubería que tiene un diámetro de cuatro pulgadas, con una velocidad de 20(ft)(s)$^{-1}$, y se descarga a través de una tubería de una pulgada de diámetro. El trabajo en la flecha hecho por el compresor es de 5 360(Btu)(mol)$^{-1}$. ¿Cuál es la rapidez con la que el calor se transfiere desde el compresor en (Btu)(hr)$^{-1}$?

H_1 = 307(Btu)(lb_m)$^{-1}$ V_1 = 9.25(ft)^3(lb_m)$^{-1}$

H_2 = 330(Btu)(lb_m)$^{-1}$ V_2 = 0.28(ft)^3(lb_m)$^{-1}$

2.20. Se calienta un kilogramo de aire, de manera reversible y a presión constante, a partir de un estado inicial de 300 K y 1 bar, hasta que su volumen se triplica. Calcule W, Q, ΔU y AH para el proceso. Suponga que el aire obedece a la relación PV/T = **83.14** bar cm^3 mol^{-1} K^{-1} y que C_P = 29 J mol^{-1} K^{-1}.

2.21. Las condiciones de un gas cambian en un proceso de flujo continuo de 20°C y 1 000 kPa a 60°C y 100 kPa. Proponga un proceso reversible sin flujo (cualquier número de etapas) para alcanzar este cambio de estado y calcule ΔU y AH para el proceso

con base en 1 mol de gas. Suponga que para el gas, PV/T es constante, $C_V = (5/2)R$ y $C_P = (7/2)R$.

2.22. Demuestre que, para un proceso arbitrario donde no hay flujo y que es mecánicamente reversible, W y Q están dados por

$$W = \int V\,dP - \Delta(PV)$$

$$Q = \Delta H - \int V\,dP$$

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE LOS FLUIDOS PUROS

3.1 Comportamiento *PVT* de sustancias puras

Las propiedades termodinámicas, como la energía interna y la entalpía, a partir de las cuales se calculan los requerimientos de calor y trabajo de los procesos industriales, a menudo se evalúan a partir de datos volumétricos. Por otra parte, las relaciones presión/volumen/temperatura *(PVT)* son en sí mismas importantes para algunos fines como medición de fluidos y determinación del tamaño de recipientes y tuberías. Por consiguiente, en este capítulo se describe el comportamiento *PVT* de los fluidos puros.

Normalmente los fluidos homogéneos se dividen en dos clases, líquidos y gases. Sin embargo, no siempre puede hacerse esta distinción tan abrupta debido a que ambas fases se vuelven indistinguibles en lo que se llama el ***punto critico.*** Las mediciones de la presión de vapor de un sólido puro a temperaturas hasta la de su punto triple y las mediciones de la presión de vapor del líquido puro a temperaturas mayores que la de su punto triple, conducen a una curva presión contra temperatura como la formada por las líneas l-2 y 2-C de la figura 3.1. La tercera línea (2-3) de esta gráfica proporciona la relación de equilibrio sólido/líquido. Estas tres curvas representan las condiciones de P y T necesarias para la coexistencia de las dos fases y son, por tanto, las fronteras de las regiones de una sola fase. La línea 1-2, curva de sublimación, separa las regiones sólida y gaseosa; la línea 2-3, curva de fusión, separa las regiones sólida y líquida; la línea 2-C, curva de vaporización, separa las regiones líquida y gaseosa. Las tres curvas convergen en el punto triple, que es el punto donde las tres fases coexisten en equilibrio. De acuerdo con la regla de las fases [ecuación (2.11)], el punto triple es invariante. Si el sistema existe a 10 largo de cualquiera de las líneas de dos fases de la figura 3.1, entonces éste es univariante, mientras que en las regiones de una sola fase, el sistema es divariante.

La curva de vaporización 2-C termina en el punto C, que es el punto crítico. Las coordenadas de este punto son la presión crítica P_c y la temperatura crítica T_c,

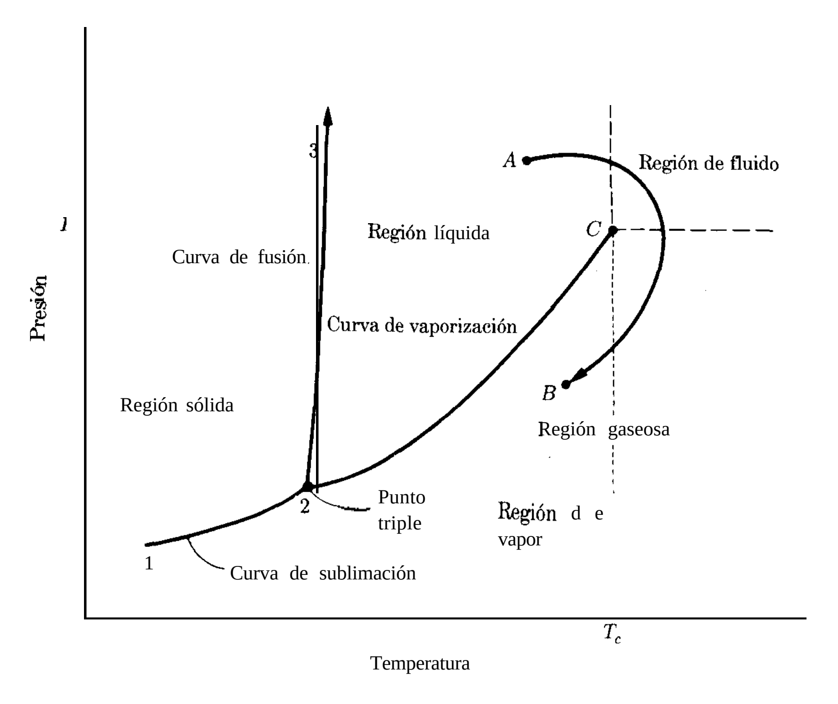


Figura 3.1: Diagrama ***PT*** para una sustancia pura.

las cuales representan la mayor temperatura y presión para las que una especie química pura pueda existir en equilibrio vapor/líquido. La región de fluido, la cual existe a temperaturas y presiones mayores, está indicada por líneas punteadas que no representan transiciones de fase, sino más bien límites fijados por los significados acordados para las ***palabras*** líquido y gas. **En** general, una fase se considera como líquida si puede vaporizarse por disminución de la presión a temperatura constante. Una fase& considerada gaseosa si el gas puede condensarse mediante una reducción de la temperatura a presión constante. Puesto que la región que corresponde al fluido no cabe en ninguna de estas definiciones, no es ni líquida ni gaseosa. La región gaseosa a veces se divide en dos partes, como lo muestra la línea punteada de la figura 1.3. Un gas a la izquierda de esta línea puede condensarse ya sea por compresión a temperatura constante 0 por enfriamiento a presión constante, y se conoce como vapor.

Dada la existencia del punto crítico, es posible dibujar una trayectoria de la región líquida a la región gaseosa que no cruce la frontera de la fase; por ejemplo, la trayectoria de ***A*** a ***B*** de la figura 3.1. Esta trayectoria representa una transición gradual de la región líquida a la gaseosa. Por otro lado, una trayectoria que vaya de ***A*** a ***B*** y que cruce la frontera de fase 2-C incluye una etapa de vaporización, donde ocurre un cambio abrupto de las propiedades.

La figura 3.1 no proporciona ninguna información sobre el volumen, sólo muestra las fronteras de fase en un diagrama ***PT.*** Estas fronteras aparecen en un diagrama ***PV*** como áreas que representan regiones donde dos fases, sólido/líquido,

sólido/vapor y líquido/vapor, coexisten en equilibrio a una temperatura y presión dadas. Sin embargo, el volumen molar (o específico) depende de las cantidades relativas de las fases presentes. El punto triple de la figura 3.1 se convierte en una línea horizontal, donde coexisten las tres fases en una sola temperatura y presión.

En la figura 3.3 se superponen cuatro isotermas en esa parte del diagrama ***PV*** de la figura 3.2 que representa regiones de líquido, líquido/vapor y vapor. La línea marcada con $T > T_c$ ***es*** una isoterma para una temperatura mayor que la crítica. Como puede observarse en la figura 3.1, tales isotermas no cruzan una frontera de fase y, por tanto, son suaves. Las líneas marcadas como T_1 ***y*** T_2 corresponden a temperaturas subcríticas, y están formadas por tres segmentos distintos. Los segmentos horizontales representan el cambio de fase entre líquido y vapor. La presión constante para la que esto sucede a una temperatura determinada es la presión de saturación o de vapor, y está dada por el punto de la figura 3.1 donde la isoterma cruza la curva de vaporización. Los puntos que están a lo largo de las líneas horizontales de la figura 3.3 representan todas las mezclas posibles de líquido y vapor en equilibrio, las cuales van desde 100 por ciento de líquido en el extremo izquierdo, hasta 100 por ciento vapor en el extremo derecho. El lugar de estos puntos extremos se encuentra en la curva en forma de domo que tiene la etiqueta ***BCD,*** cuya mitad izquierda (de ***B*** a C) representa ***liquido saturado y*** la mitad derecha (de ***C*** a ***D) vapor saturado.*** La región de dos fases se encuentra bajo el domo ***BCD,*** mientras que las regiones líquida y gaseosa están en las partes izquierda y derecha respectivamente. Las isotermas en la región líquida son muy pronunciadas, debido a que el volumen de los líquidos cambia muy poco con variaciones grandes en la presión. Los segmentos horizontales de las isotermas en la región de dos fases se vuelven progresivamente más cortos a temperaturas altas, reduciéndose a un punto en C. En consecuencia, la isoterma crítica, T_c, exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico C que está en la parte superior del domo. En él no pueden distinguirse las fases líquida y de vapor debido a que sus propiedades son las mismas.

Se obtiene cierta idea de la naturaleza del punto crítico a partir de una descripción de los cambios que ocurren cuando se calienta una sustancia pura en un tubo sellado de volumen constante. Estos cambios siguen las líneas verticales de la. figura 3.3 y también aparecen en el diagrama ***PT*** de la figura 3.4, donde la curva de vaporización de la figura 3.1 aparece como una línea continua. Las líneas punteadas son trayectorias de volumen constante sólo en las regiones donde existe una fase. Si el tubo se llena con líquido o gas, el proceso de calentamiento produce cambios descritos por estas líneas, por ejemplo, el cambio de ***E*** a F (región líquida) y el cambio de G a ***H*** (región de vapor). Las líneas verticales correspondientes de la figura 3.3 se encuentran a la izquierda y derecha de ***BCD.***

Si el tubo sólo se llena de manera parcial con líquido (y el resto es vapor en equilibrio con el líquido), el calentamiento primero provocará cambios descritos por la curva de la presión de vapor (línea continua) de la figura 3.4. Si el menisco está originalmente cerca de la parte superior del tubo, el líquido se expande debido al calentamiento hasta que llena completamente el tubo. Un proceso de esta naturaleza está descrito por la trayectoria que va de (J, K) a Q; si el calentamiento continúa, el proceso sigue la trayectoria de volumen molar constante V_2^l. Si el

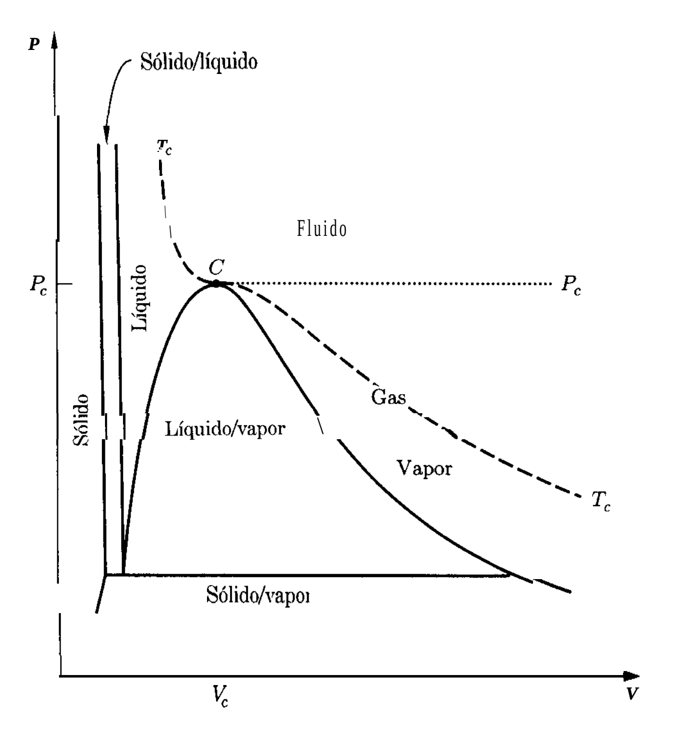


Figura 3.2: Diagrama *PV* para una sustancia pura.

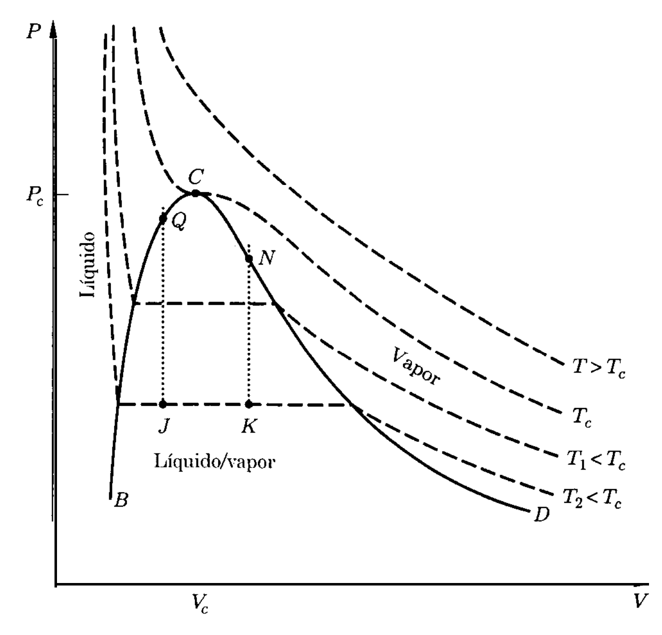


Figura 3.3: Diagrama *PV* para las regiones líquido, líquido/vapor y vapor de un fluido puro.

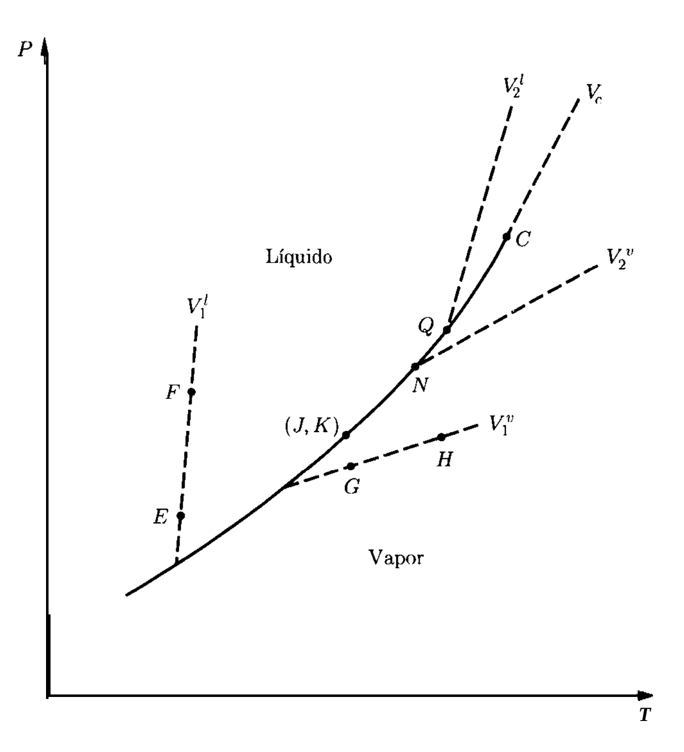


Figura 3.4: Diagrama ***PT*** para un fluido puro donde se muestra la curva de presión de vapor y las líneas de volumen constante en las regiones con una sola fase.

menisco que separa las dos fases está más hacia la parte inferior del tubo, el líquido se vaporiza, el menisco retrocede hacia el fondo del tubo y desaparece cuando se evapora la última gota de líquido. Por ejemplo, en la figura 3.4, una de estas trayectorias es la que va de (J, K) a N; si el calentamiento sigue, entonces el proceso sigue la línea de volumen molar constante V_2^v. Las dos trayectorias también sc muestran en la figura 3.3 con líneas punteadas, donde la primera pasa por los puntos J y Q y la segunda por K *y* N.

El llenado del tubo con una altura intermedia particular del menisco, hará que la trayectoria del proceso de calentamiento coincida con la curva de la presión de vapor de la figura 3.4 hasta su extremo en el punto crítico C. En la figura 3.3 la trayectoria es una línea vertical que pasa por el punto crítico. Físicamente, cl calentamiento no produce mucho cambio en el nivel del menisco. A medida que el proceso se acerca al punto crítico, el menisco se torna indistinguible y finalmente desaparece cuando el sistema cambia de dos fases (como indica la curva de la presión de vapor) a una sola fase (lo que está representado por la región ubicada encima de C). Si el calentamiento continúa, se producen los cambios representados en la figura 3.4 por la trayectoria V_c, que es la línea de volumen molar constante que corresponde al volumen crítico del fluido.

Para las regiones del diagrama donde existe sólo una fase, la figura 3.3 implica una relación que conecta a P, V y T, la que puede expresarse mediante la ecuación funcional:

$$f(P, V, T) = 0$$

Lo anterior significa que existe una ***ecuación de estado*** que relaciona la presión, el volumen molar o específico y la temperatura para cualquier fluido homogéneo puro en estados de equilibrio. La ecuación de estado más simple es la de un gas ideal, $PV = RT$, una relación que tiene una validez aproximada para la región de la figura 3.3, donde la presión del gas es baja, y que se estudiará con detalle en la sección 3.3.

La ecuación de estado puede resolverse para cualquiera de la tres cantidades, P, V o T, como una función de las otras dos. Por ejemplo, si se considera a V como una función de T y P, entonces $V = V(T, P)$, y

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \tag{3.1}$$

En esta ecuación las derivadas parciales tienen significados físicos bien definidos y son cantidades medibles. Estas cantidades están relacionadas con dos propiedades que comúnmente se tabulan para los líquidos:

1. ***Expansividad volumétrica***

$$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.2}$$

2. ***Compresibilidad isotérmica***

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.3}$$

La combinación de las ecuaciones (3.1) a (3.3) produce la expresión

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT - \kappa\, dP \tag{3.4}$$

Las isotermas para la fase líquida de la parte izquierda de la figura 3.3 son muy pronunciadas y muy cercanas entre sí. Por tanto $(\partial V/\partial P)_T$ y $(\partial V/\partial T)_P$, y por ende β y κ, son pequeños. Este comportamiento característico de los líquidos (fuera de la región del punto crítico) sugiere una idealización, muy utilizada en mecá-

nica de fluidos, que *es* la del ***fluido incompresible,*** para el que β y κ son cero. De hecho ningún fluido real es incompresible, pero la idealización es muy útil debido a que a menudo proporciona, para fines prácticos, un modelo bastante realista del comportamiento del líquido. No existe ninguna ecuación ***PVT*** de estado para un fluido incompresible, debido a que ***V* es** independiente de ***T* y *P*.**

Para líquidos reales β y κ son funciones débiles de la temperatura y la presión. Si ***T*** y ***P*** cambian muy poco y se les considera constantes, entonces el error introducido por esta suposición es pequeño. Con esto, la ecuación (3.4) puede integrarse, obteniendo

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) \qquad \textbf{(3.5)}$$

La expresión anterior es una aproximación menos restrictiva que la suposición de un fluido incompresible.

Ejemplo 3.1 Para la acetona a 20°C y 1 bar,

$$\beta = 1.487 \times 10^{-3}\ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$$
$$\kappa = 62 \times 10^{-6}\ \mathrm{bar}^{-1}$$
$$V = 1.287\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{g}^{-1}$$

Encuentre:

a) El valor de $(\partial P/\partial T)_V$.

b) La presión generada cuando la acetona se calienta a volumen constante desde 20°C y 1 bar hasta 30°C.

c) El cambio de volumen cuando la acetona se cambia de 20°C y 1 bar a 0°C y 10 bar.

SOLUCIÓN *a*) La derivada $(\partial P/\partial T)_V$ se obtiene con la aplicación de la ecuación (3.4) al caso en el que *V* es constante y $dV = 0$:

$$\beta\, dT - \kappa\, dP = 0 \qquad (V \text{ constante})$$

o

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = \frac{1.487 \times 10^{-3}}{62 \times 10^{-6}} = 24\ \mathrm{bar}\ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$$

b) Si se supone que β y κ son constantes en el intervalo de temperatura de 10°C, entonces la ecuación deducida en *a*) puede escribirse como (V = constante)

$$\Delta P = \frac{\beta}{\kappa}\Delta T = (24)(10) = 240\ \mathrm{bar}$$

Y

$$P_2 = P_1 + AP = 1 + 240 = 241 \text{ bar}$$

c) La sustitución directa en la ecuación (3.5) proporciona lo siguiente

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = (1.487 \text{ X } 10^{-3})(-20) - (62 \times 10^{-6})(9) = -0.0303$$

De aquí que

$$\frac{V_2}{V_1} = \mathbf{0.9702}$$

Y

$$V_2 = (0.9702)(1.287) = 1.249 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

de donde

$$AV = V_2 - V_1 = 1.249 - 1.287 = -0.038 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

3.2 Ecuaciones del virial

La figura 3.2 indica la complejidad del comportamiento ***PVT*** de una sustancia pura y sugiere la dificultad de su descripción mediante una ecuación. Sin embargo, para la región gaseosa, a menudo es suficiente el empleo de ecuaciones sencillas. Para una isoterma como T_1, a partir de la figura 3.3 se nota que ***P*** aumenta a medida que ***V*** disminuye. Por tanto el producto ***PV*** para un gas o vapor debe ser mucho más constante que cualquiera de sus miembros, por lo que debe ser más fácil representarlo. Por ejemplo, el producto ***PV*** a lo largo de una isoterma puede expresarse por un desarrollo en serie de potencias en ***P:***

$$PV = a + bP + cP^2 + \ldots$$

Si se establece $b = aB'$, $c = aC'$, etc., la ecuación anterior se convierte en

$$PV = a(1 + B'P + C'P'' + D'P^3 + \ldots) \tag{3.6}$$

donde a, ***B',*** C', etc. son constantes para una temperatura y especie química dadas.

En principio, el miembro derecho de la ecuación (3.6) es una serie infinita. Sin embargo, en la práctica se emplea un número finito de términos. De hecho, los datos ***PVT*** muestran que a presiones bajas el truncamiento de la serie después de los dos primeros términos proporciona resultados satisfactorios. En general, entre

más grande es el intervalo de presión considerado, el número de términos necesarios aumenta.

Los parámetros B', C', etc. son funciones de la temperatura y de la identidad de las especies químicas; sin embargo, el parámetro a tiene la misma función de temperatura para todas las especies. Lo anterior está señalado por datos tomados de varios gases a una temperatura constante específica (fija por cl empleo de un estado reproducible tal como el punto triple del agua o el punto de ebullición normal del agua). Los resultados, presentados en la figura 3.5 como una gráfica PV contra P, tienen todos el mismo valor límite de PV para todos los gases, a medida que $P \rightarrow 0$. En el límite, cuando $P \rightarrow 0$, la ecuación (3.6) se convierte en

$$\lim_{P\rightarrow 0} (PV) \equiv (PV)^* = a$$

Por tanto, a es la misma para todos los gases y depende sólo de la temperatura:

$$(PV)^* = a = f(T)$$

Esta propiedad de los gases es la que los hace valiosos en la termometría, donde se emplean los valores límites de $(PV)^*$ para establecer una escala de temperatura que sea independiente de la identidad del gas utilizado como fluido termométrico. Para ello sólo es necesario fijar la forma de la relación funcional f(T) y definir una escala cuantitativa; los dos pasos son completamente arbitrarios, El procedimiento más simple, adoptado internacionalmentc, es:

1. Fijar la relación funcional de modo que $(PV)^*$ sea directamente proporcional a T,

$$(PV)^* = a = RT \tag{3.7}$$

donde R es la constante de proporcionalidad.

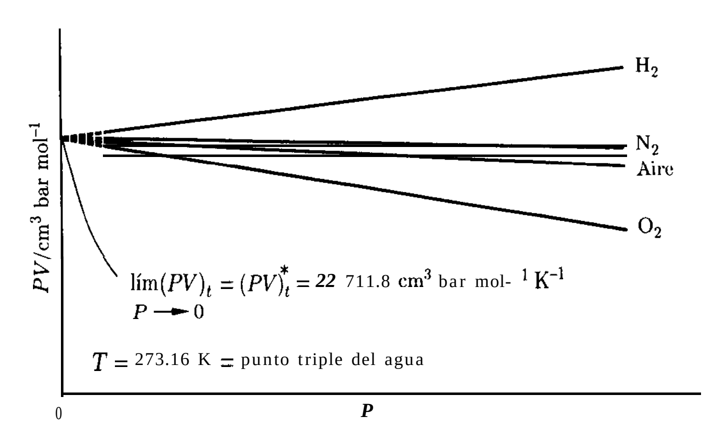


Figura 3.5: El límite de PV cuando $P \rightarrow 0$ es independiente del gas.

2. Asignar un valor de 273.16 K a la temperatura del punto triple del agua,

$$(PV)_t^* = R \times 273.16 \text{ K} \tag{3.8}$$

donde el subíndice t denota el valor en el punto triple del agua.

El resultado de la división de la ecuación (3.7) por la (3.8) es

$$\frac{(PV)^*}{(PV)_t^*} = \frac{T/\text{K}}{273.16 \text{ K}}$$

o

$$\boxed{T/\text{K} = 273.16 \frac{(PV)^*}{(PV)_t^*}} \tag{3.9}$$

La ecuación (3.9) establece la escala Kelvin de temperatura en el intervalo de temperatura para el que se tiene acceso experimental a los valores límites de ***PV*** a medida que $P \rightarrow 0$ [valores de $(PV)^*$].

El estado de un gas en la condición límite donde $P \rightarrow 0$ merece cierto estudio. A medida que disminuye la presión sobre un gas, las moléculas de éste se alejan cada vez más. El volumen mismo de las moléculas se convierte en una fracción cada vez más pequeña del volumen total ocupado por el gas. Por otra parte, las fuerzas de atracción entre moléculas se vuelven más pequeñas debido a que la distancia entre ellas es cada vez más grande. En el límite, a medida que la presión tiende a cero, las moléculas están separadas por distancias infinitas. Sus volúmenes se vuelven despreciables comparados con el volumen total del gas y las fuerzas intermoleculares tienden a cero. En estas condiciones se dice que todos los gases son ideales, y la escala de temperatura establecida por la ecuación (3.9) se conoce como escala de temperatura del gas ideal. La constante de proporcionalidad ***R*** de la ecuación ***(3.7) sc conoce comoconstante universal de*** los *gases*. El valor numérico de ésta se obtiene con la ecuación (3.8) a partir de datos experimentales ***PVT:***

$$R = \frac{(PV)_t^*}{273.16 \text{ K}}$$

Puesto que los datos ***PVT*** no pueden tomarse de hecho a una presión cero, los datos se toman a presiones finitas y luego se extrapolan al estado donde la presión es cero. El valor aceptado actualmente para $(PV)_t^*$ ***es*** 22 711.8 cm^3 bar mol^{-1}. La figura 3.5 muestra la forma en que se hace esta determinación. Lo anterior conduce al siguiente valor de ***R:***

$$R = \frac{22\,711.8 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1}}{273.16 \text{ K}} = 83.1447 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de ***R*** puede expresarse en unidades distintas mediante el emple de facto- res de conversión. Los valores más utilizados están dados en la tabla A.! del apén- dice A.

Con el establecimiento de una escala de temperaturas de gas ide! la cons- tante a de la ecuación (3.6) puede remplazarse por ***RT***, de acuerdo con l ecuación (3.7). Por tanto, la ecuación (3.6) se convierte en

$$Z \equiv \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots \qquad (3.10)$$

donde el cociente adimensional ***PVIRT*** recibe el nombre de ***factor de co̊mpresibilidad*** y se le da el símbolo Z. Una. expresión alternativa para Z, tambén de uso común, es

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \cdots \qquad (3.11)$$

Las dos ecuaciones anteriores se conocen como ***desarrollos viriales***, y los parámetros ***B'***, C', ***D'***, etc., y ***B***, C, ***D***, etc., reciben el nombre de ***coeficientes viriales***. Los parámetros B' y B son los segundos coeficientes viriales; C' y C son los terceros coeficientes viriales, etc. Para un gas dado, los coeficientes viriales son únicamente funciones de la temperatura.

Los dos conjuntos de coeficientes en las ecuaciones (3.10) y (3.11) están relacionados de la siguiente manera:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

etc.

El primer paso en la deducción de estas relaciones es eliminar a P del miembro derecho de la ecuación (3.10) mediante el empleo de la ecuación (3.11). La ecuación que se obtiene es una serie de potencias en $1/V$, que se compara término a término con la ecuación (3.11). Esta comparación proporciona las ecuaciones que relacionan los dos conjuntos de coeficientes viriales. Las ecuaciones coinciden exactamente sólo para los dos desarrollos viriales, considerados como series infinitas. Para las formas truncadas de las ecuaciones del virial estudiadas en la sección 3.4, estas relaciones son sólo aproximadas.

Se han propuesto otras ecuaciones de estado para los gases, pero las ecuaciones del virial son las únicas que tienen una base teórica firme. Los métodos de la mecánica estadística permiten la deducción de las ecuaciones del virial y proporcionan un significado físico de los coeficientes viriales. Es así como, para el desarrollo en $1/V$, el término BIV aparece debido a las interacciones entre pares de moléculas (véase Sección 3.9); el término C/V^2 toma en cuenta la interacción entre tres cuerpos, etc. Puesto que la interacción entre dos cuerpos es mucho más común que las interacciones entre tres cuerpos, y éstas a su vez son mucho más numerosas que las interacciones entre cuatro cuerpos, etc., la contribución a Z de estos términos de orden superior disminuye con mucha rapidez.

3.3 El gas ideal

Puesto que los términos B/V, C/V^2, etc. del desarrollo virial [ecuación (3.1 1)] aparecen al tomar en cuenta las interacciones moleculares, los coeficientes viriales B, C, etc. serán cero si estas interacciones no existen. Con esto, el desarrollo virial se reduce a

$$Z = 1 \qquad 0 \qquad PV = RT$$

Para un gas real, las interacciones moleculares *existen* y ejercen influencia sobre el comportamiento observado del gas. A medida que disminuye la presión de un gas real, a temperatura constante, V aumenta y las contribuciones de los términos B/V, C/V^2, etc. disminuyen. Para una presión que tiende a cero, Z tiende a la unidad, no por algún cambio en los coeficientes viriales sino porque V se vuelve infinito. Por tanto, en el límite, a medida que la presión tiende a cero, la ecuación de estado toma la misma forma simple que para el caso hipotético donde $B = C = \cdots = 0$; esto es

$$Z = 1 \qquad 0 \qquad PV = RT$$

De la regla de las fases se sabe que la energía interna de un gas real es una función de la presión y la temperatura. Esta dependencia con la presión aparece como resultado de las fuerzas entre las moléculas. Si estas fuerzas no existieran, entonces no se necesitaría energía alguna para alterar la distancia intermolecular promedio y, por consiguiente, no se requeriría energía para originar cambios de volumen y presión en un gas a temperatura constante. Por tanto, se concluye que en ausencia de interacciones moleculares, la energía interna del gas depende exclusivamente de la temperatura. Estas consideraciones sobre el comportamiento de un gas hipotético en el que no existen fuerzas moleculares y de un gas real en el límite, a medida que la presión tiende a cero, conducen a la definición de un gas ***ideal*** como aquel cuyo comportamiento macroscópico está caracterizado por:

1. La ecuación de estado

$$\boxed{PV = RT} \qquad (3.12)$$

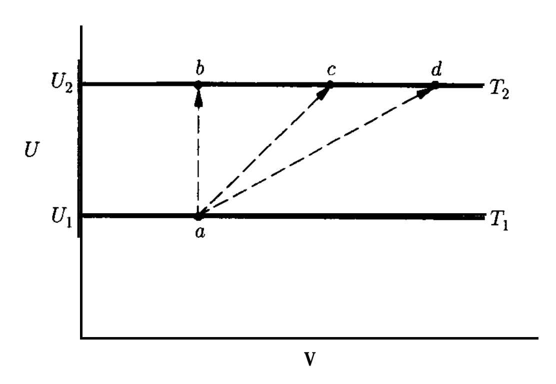


Figura 3.6: Cambios de energía interna para un gas ideal.

2. Una energía interna que es función sólo de la temperatura y que, como consecuencia de la ecuación (2.19)) tiene una capacidad calorífica C_V que también depende exclusivamente de la temperatura.

El gas ideal es un modelo de fluido útil debido a que está descrito por ecuaciones sencillas que pueden emplearse a menudo como buenas aproximaciones para gases reales. En los cálculos de ingeniería a menudo los gases que están sujetos a presiones de unos cuantos bar pueden considerarse como ideales. Por tanto, el resto de esta sección está dedicad0 al desarrollo de relaciones termodinámicas para gases ideales.

El proceso a volumen cons tan te (isocórico)

En la sección 2.10 se desarrollaron las ecuaciones que se aplican a un proceso a volumen constante y mecánicamente reversible. No se obtiene ninguna simplificación para el gas ideal. Por tanto, para un mol

$$dU = dQ = C_V dT \tag{3.13}$$

Para un cambio finito,

$$\Delta U = Q = \int C_V dT \tag{3.14}$$

Puesto que la energía interna y la C_V de un gas ideal son funciones exclusivamente de la temperatura, para un gas ideal, ΔU *siempre* puede calcularse con $\int C_V dT$, sin importar la clase de proceso que provoca el cambio. Lo anterior se demuestra en la figura 3.6, la cual presenta una gráfica de la energía interna como función del volumen molar, con la temperatura como parámetro. Puesto que U es independiente de *Va* temperatura constante, la gráfica de U contra *Va* temperatura constante es una línea horizontal. Para temperaturas diferentes, U tiene valores diferentes, con una línea para cada temperatura. La figura 3.6 muestra dos

de estas líneas, una para la temperatura T_1 y otra para T_2, que es mayor que T_1. La línea punteada que une los puntos a y b representa un proceso a volumen constante para el que la temperatura aumenta de T_1 a T_2 y el cambio de energía interna es $\Delta U = U_2 - U_1$. Este cambio de energía interna está dado por la ecuación (3.14) como $\Delta U = \int C_V dT$. Las líneas punteadas que unen los puntos a y c y los puntos a y d representan otros procesos que no ocurren a volumen constante pero que también van de una temperatura inicial T_1 a una final T_2. La gráfica muestra de manera clara que el cambio en U para estos procesos es el mismo que el del proceso a volumen constante y, por tanto, están dados por la misma ecuación, esto es, $\Delta U = \int C_V dT$. Sin embargo, para estos procesos, ΔU no es igual a Q debido a que Q depende no sólo de T_1 y T_2 sino también de la trayectoria del proceso.

El proceso a presión cons tan te (isobárico)

En la sección 2.10 se desarrollaron las ecuaciones que se aplican a un proceso a presión constante donde no hay flujo y que es mecánicamente reversible. Para un mol

$$dH = dQ = C_P dT \tag{3.15}$$

Y

$$\Delta H = Q = \int C_P dT \tag{3.16}$$

Dado que la energía interna de un gas ideal depende sólo de !a temperatura, la entalpía y C_P dependen únicamente de la temperatura. Lo anterior resulta evidente de la definición $H = U + PV$, o $H = U + RT$ para. un gas ideal, y de la ecuación (2.20). Del mismo modo en que $\Delta U = \int C_V dT$ para cualquier proceso donde participa un gas ideal, también AH = $\int C_P dT$ no sólo para procesos a presión constante sino también para *todos* los procesos finitos.

Las expresiones para dU y dH junto con la definición de entalpía implican una relación simple entre C_P y C_V para el gas ideal; puesto que

$$dH = dU + R\,dT \qquad \text{(gas ideal)}$$

entonces, de las ecuaciones (3.13) y (3.15),

$$C_P dT = C_V dT + R\ dT$$

Y

$$\boxed{C_P = C_V + R} \tag{3.17}$$

Esta ecuación **no** implica que C_P y C_V sean constantes para un gas ideal, sino que cambian con la temperatura de modo que su diferencia es igual a la constante R.

El proceso a temperatura constante (isotérmico)

La energía interna de un gas ideal no puede cambiar en un proceso isotérmico. Por tanto, para un mol de gas ideal en cualquier proceso donde no hay flujo,

$$dU = dQ + dW = 0$$

Y

$$Q = -W$$

Para un proceso donde no hay flujo, mecánicamente reversible y con $P = RT/V$, se tiene de inmediato que

$$Q = -W = \int P\,dV = \int RT\frac{dV}{V}$$

La integración a temperatura constante desde un volumen inicial V_1 a otro final V_2 da como resultado

$$Q = -W = RT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3.18}$$

Puesto que $P_1/P_2 = V_2/V_1$ para el proceso isotérmico, la ecuación (3.18) también puede escribirse como

$$Q = -W = RT\ln\frac{P_1}{P_2} \tag{3.19}$$

El proceso adiabático reversible

Un proceso adiabático es aquel donde no existe transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores; esto es, $dQ = 0$. Por consiguiente, la aplicación de la primera ley a un mol de gas ideal en un proceso donde no hay flujo y que es mecánicamente reversible da como resultado

$$dU = dW = -P\,dV$$

Puesto que el cambio en la energía interna de cualquier proceso donde participa un gas ideal está dado por la ecuación (3.13), ésta se convierte en

$$C_V\,dT = -P\,dV$$

Al sustituir RT/V por P y reacomodar los términos, se tiene que

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} \tag{3.20}$$

Si se denota el cociente de capacidades caloríficas C_P/C_V mediante γ, entonces, de acuerdo con la ecuación (3.17),

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

0

$$\frac{R}{C_V} = \gamma - 1 \tag{3.21}$$

La sustitución de la expresión anterior en la ecuación (3.20) da como resultado

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}$$

Si γ es constante,[1] entonces al integrar

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

0

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}} \tag{3.22}$$

Esta ecuación relaciona la temperatura y el volumen para un proceso adiabático mecánicamente reversible donde participa un gas ideal con capacidades caloríficas constantes. Pueden obtenerse relaciones análogas entre la temperatura y la presión y entre la presión y el volumen, a partir de la ecuación (3.22) y la ecuación del gas ideal. Puesto que $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$, es posible eliminar V_1/V_2 de la ecuación (3.22) obteniendo

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}} \tag{3.23}$$

[1] La suposición de que γ es constante para un gas ideal equivale a la suposición de que las capacidades caloríficas mismas son constantes. Ésta es la única manera en que el cociente $C_P/C_V \equiv \gamma$ y la diferencia $C_P - C_V = R$ sean ambos constantes. Sin embargo, puesto que tanto C_P como C_V aumentan con la temperatura, su cociente γ es menos sensible a la temperatura que las propias capacidades caloríficas.

La comparación de las ecuaciones (3.22) y (3.23) muestra que

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$

$$\boxed{P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = PV^{\gamma} = \text{constante}} \qquad \textit{(3.24)}$$

El trabajo de un proceso adiabático puede obtenerse de la relación

$$dW = dU = C_V dT \qquad \textit{(3.25)}$$

Si C_V es constante, entonces el resultado de la integración es

$$W = \Delta U = C_V \Delta T \qquad \textit{(3.26)}$$

Pueden obtenerse otras formas de la ecuación (3.26) si se elimina a C_V por medio de la ecuación (3.21):

$$W = C_V \Delta T = \frac{R \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{RT_2 - RT_1}{\gamma - 1}$$

Puesto que $RT_1 = P_1V_1$ y $RT_2 = P_2V_2$, esta expresión también puede escribirse como

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} \qquad \textit{(3.27)}$$

Las ecuaciones (3.25), (3.26) y (3.27) son generales para un proceso adiabático, sea reversible o no. Sin embargo, lo usual es que no se conozca V_2, y que éste sea eliminado de la ecuación (3.27) mediante la (3.24), lo que es válido sólo para procesos mecánicamente reversibles. Lo anterior conduce a la expresión

$$W = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma} - 1\right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma} - 1\right] \qquad \textit{(3.28)}$$

Se obtienen los mismos resultados cuando la relación entre P y V dada por la ecuación (3.24) se utiliza para la integración de la expresión $W = -\int P\, dV$.

Las ecuaciones (3.22) a (3.28) son para gases ideales con capacidádes caloríficas constantes. Las ecuaciones (3.22), (3.23), (3.24) y (3.88) también re-

quieren que el proceso sea mecánicamente reversible. Los procesos que son adiabáticos pero no mecánicamente reversibles *no* están descritos por estas ecuaciones.

Cuando las ecuaciones (3.22) a (3.28) se aplican a gases reales, con frecuencia proporcionan aproximaciones satisfactorias, siempre y cuando las desviaciones de la idealidad sean relativamente pequeñas. Para gases monoatómicos, $\gamma = 1.67$; el valor aproximado de γ para gases diatómicos es 1.4, y 1.3 para gases poliatómicos sencillos, tales como CO_2, SO_2, NH_3 y CH_4.

El proceso politrópico

Las ecuaciones **generales** que se aplican a un mol de gas ideal que experimenta un proceso donde no hay flujo y que es mecánicamente reversible son:

$$dU = dQ + dW \qquad \Delta U = Q + W \qquad \text{(primera ley)}$$

$$dW = -P\,dV \qquad W = -\int P\,dV$$

$$dU = C_V\,dT \qquad \Delta U = \int C_V\,dT$$

$$dH = C_P\,dT \qquad \Delta H = \int C_P\,dT$$

Los valores de Q no pueden determinarse de manera directa, pero se obtienen a partir de la primera ley, donde el trabajo se calcula con la integral $\int P\,dV$. Sin embargo, la evaluación de esta integral requiere la especificación de una relación P contra. V. Usualmente, el proceso *politrópico* se define como aquel donde esta relación está dada por

$$PV^{\delta} = K$$

donde K es una constante para cualquier proceso dado. Con esta relación entre P y V, las ecuaciones (3.22), (3.23) y (3.24) pueden rescribirse remplazando γ por δ, con lo que la evaluación de $\int P\,dV$ produce la ecuación (3.28) con γ sustituida por δ :

$$W \frac{P_2 \; RT_1}{\delta - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right) - 1\right] \tag{3.29}$$

Por otra parte, para capacidades caloríficas constantes, la solución de la primera ley para Q es

$$Q = \frac{(\delta - \gamma)RT_1}{(\delta - 1)(\gamma - 1)}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\delta - 1)/\delta} - 1\right] \tag{3.30}$$

Para valores particulares de δ, las ecuaciones (3.29) y (3.30) se reducen a los siguientes casospara un gas idèal:

$$\begin{aligned} \delta &= 0 \quad \text{Isobárico} \\ \delta &= 1 \quad \text{Isotérmieo} \\ \delta &= \gamma \quad \text{Adiabático} \\ \delta &= \infty \quad \text{Isocórico} \end{aligned}$$

Las ecuaciones desarrolladas en esta sección se han ***deducido*** para procesos donde no hay flujo, que son mecánicamente reversibles y donde participa un gas ideal. Sin embargo, las ecuaciones que relacionan funciones de estado sólo son válidas para gases ideales, sin importar el tipo. de proceso. Estas sc aplican- por igual a procesos reversibles e irreversibles, con flujo o sin él, debido a que los cambios en las funciones de estado dependen únicamente de los estados inicial y final del sistema. Por otra parte, una ecuación para Q o ***W*** depende del proceso considerado para la deduección de las ecuaciones.

El trabajo de un proceso irreversible se calcula con un procedimiento de dos pasos. Primero se determina ***W*** para un proceso mecánicamente rcvcrsiblc que alcance el mismo cambio de estado. Segundo, este resultado sc multiplica o divide por una eficiencia para obtener entonces el trabajo real. Si cl proceso produce trabajo, el valor para el proceso reversible es muy grande y tlcbc multiplicarse por una eficiencia. Si el proceso requiere trabajo, el valor para cl proceso rcvcrsiblc es muy pequeño y debe dividirse entonces por la eficiencia.

Las aplicaciones de los conceptos y ecuaciones desarrolladas en esta sección se ilustran con los siguientes ejemplos. En particular, cl ejemplo 3.3 trata cl trabajo de un proceso irreversible.

Ejemplo 3.2 Sc comprime aire a partir de una condición inicial de 1 bar y 25°C hasta alcanzar un estado final de 5 bar y 25°C. La compresión sc hace mediante tres procesos diferentes mecánicamente reversibles:

a) Calentamiento a volumen constante seguido por enfriamiento a presión constante.

b) Compresión isotérmica.

c) Compresión adiabática seguida por enfriamiento a volumen constante.

Para estas condiciones, el aire puede considerarse como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, $C_V = (5/2)R$ y $C_P = (7/2)R$.

Calcule el trabajo requerido, el calor transferido y los cambios de energía interna y cntalpía del aire para cada proceso.

SOLUCIÓN En cada caso el sistema a considerar es un mol de aire, contenido en un conjunto hipotético pistón/cilindro sin fricción. Para $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1}

$$C_V = 20.785 \quad y \quad C_P = 29.099 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Las condiciones inicial y final del aire son idénticas a las del ejemplo 2.12. En éste, se demostró que

$$V_1 = 0.02479 \quad y \quad V_2 = 0.004958 \text{ m}^3$$

a) Esta parte del problema es idéntica a la parte *b*) del ejemplo 2.12. Sin embargo, ésta puede resolverse de una manera más simple. La temperatura al término de la etapa de calentamiento a volumen constante fue calculada en el ejemplo 2.12, y es de 1 490.75 K. Asimismo, para esta etapa, W = 0, por consiguiente

$$Q = \Delta U = C_V \Delta T = 24\ 788 \text{ J}$$

Por otra parte,

$$\Delta H = C_P \Delta T = (29.099)(1\ 490.75 - 298.15) = 34\ 703 \text{ J}$$

Para la segunda etapa a presión constante, la ecuación (3.16) proporciona el siguiente resultado

$$Q = \Delta H = C_P \Delta T = (29.099)(298.15 - 1\ 490.75) = -34\ 703 \text{ J}$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = (20.785)(298.15 - 1\ 490.75) = -24\ 788 \text{ J}$$

Y

$$W = \Delta U - Q = -24\ 788 - (-34\ 703) = 9\ 915 \text{ J}$$

Para todo cl proceso,

$$\Delta U = 24788 - 24788 = 0$$

$$\Delta H = 34703 - 34703 = 0$$

$$Q = 24\ 788 - 34\ 703 = -9\ 915 \text{ J}$$

$$W = 9\ 915 + 0 = 9\ 915 \text{ J}$$

b) Para la compresión isotérmica de un gas ideal,

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

De la ecuación (3.19),

$$Q = -W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = (8.314)(298.15) \ln \frac{1}{5} = -3\ 990 \text{ J}$$

c) La compresión adiabática inicial del aire lleva a éste a un volumen final de 0.004958 m^3. La temperatura y la presión en este punto están dados por las ecuaciones (3.22) y (3.24):

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1} = (298.15) \left(\frac{0.02479}{0.004958}\right)^{0.4} = 567.57 \text{ K}$$

Y

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = (1) \left(\frac{0.02479}{0.004958}\right)^{1.4} = 9.52 \text{ bar}$$

Para esta etapa, Q = 0. De aquí que

$$\Delta U = W = C_V \text{ AT} = (20.785)(567.57 - 298.15) = 5\,600 \text{ J}$$

Y

$$\text{AH} = C_P \text{ AT} = (29.099)(567.57 - 298.15) = 7\,840 \text{ J}$$

Para la segunda etapa, AV = 0; por tanto,

$$Q = \Delta U = C_V \text{ AT} = (20.785)(298.15 - 567.57) = -5\,600 \text{ J}$$

Y

$$\text{AH} = C_P \text{ AT} = (29.099)(298.15 - 567.57) = -7\,840 \text{ J}$$

Para todo el proceso,

$$\Delta U = 5\,600 - 5\,600 = 0$$

$$\text{A H} = 7\,840 - 7\,840 = 0$$

$$Q = 0 - 5\,600 = -5\,600 \text{ J}$$

$$W = 5\,600 + 0 = 5\,600 \text{ J}$$

La figura 3.7 muestra estos procesos esquematizados en un diagrama PV.

Una comparación entre las respuestas de las tres partes de este problema muestra que los cambios de propiedad ΔU y AH son los mismos, sin importar para cual trayectoria se calculen. Por otra parte, Q y W dependen de la trayectoria.

El trabajo para cada uno de estos procesos mecánicamente reversibles también puede calcularse con la expresión $W = -\int P\,dV$. El valor de esta integral es proporcional al área debajo de la curva del diagrama PV que representa al proceso. Los tamaños relativos de estas áreas corresponden a los valores numéricos de W.

Ejemplo 3.3 Un gas ideal experimenta la siguiente secuencia de procesos mecánicamente reversibles:

a) De un estado inicial de 70°C y 1 bar, se comprima adiabáticamente hasta la temperatura de 150°C.

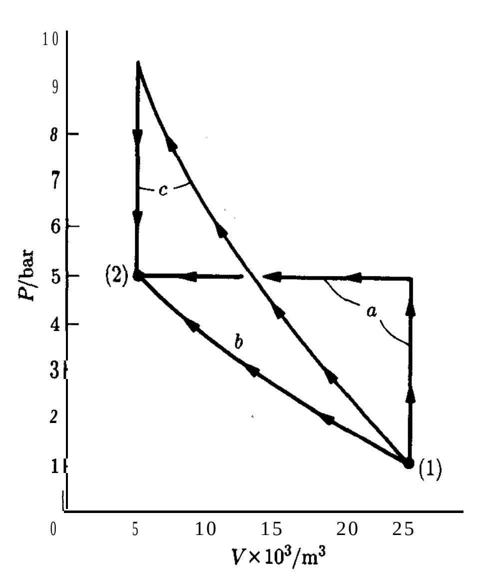


Figura 3.7: Diagrama del ejemplo 3.2.

b) A continuación, el gas se enfría a presión constante desde 150°C hasta 70°C.

c) Finalmente, el gas se expande isotérmicamente hasta regresar a su estado original.

Calcule *W*, Q, ΔU y AH para cada uno de los tres procesos y para todo el ciclo completo. Suponga que $C_V = (3/2)R$ y $C_P = (5/2)R$.

Si estos procesos se llevan a cabo de manera irreversible pero de modo tal que produzcan exactamente los mismos cambios de *estado* (esto es, los mismos cambios en *P, T,* Uy *H*), entonces los valores de Q y Wson diferentes. Calcule los valores de Q y W para una eficiencia del 80 por ciento en cada etapa.

SOLUCIÓN A partir de la información dada, se tiene que

$$C_V = (3/2)(8.314) = 12.471 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

y

$$C_P = (5/2)(8.314) = 20.785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El ciclo está representado por el diagrama *PV* de la figura 3.8. Primero se considerara la operación mecánicamente reversible del ciclo y se tomará como base un mol de gas.

a) Para un gas ideal que experimenta una compresión adiabática,

$$\Delta U = W = C_V \text{ AT} = (12.471)(150 - 70) = 998 \text{ J}$$

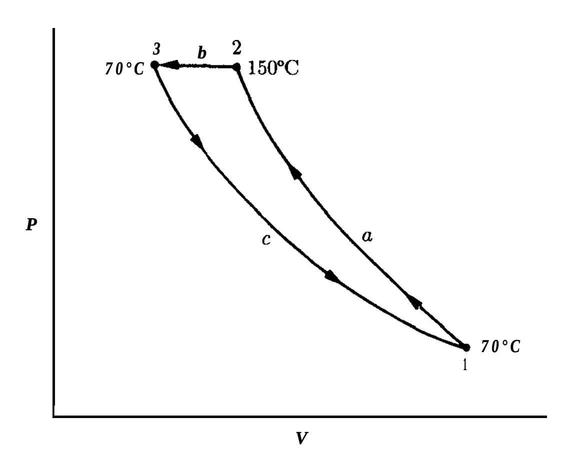


Figura 3.8: Diagrama del ejemplo 3.3.

$$\Delta H = C_P \Delta T = (20.785)(150 - 70) = 1\,663 \text{ J}$$

Y

$$Q = 0$$

La presión P_2 puede obtenerse a partir de la ecuación (3.23)

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} = (1)\left(\frac{150 + 273.15}{70 + 273.15}\right)^{2.5} = 1.689 \text{ bar}$$

b) La ecuación (3.16) es aplicable a procesos que se llevan a cabo a presión constante:

$$\Delta H = Q = C_P \Delta T = (20.785)(70 - 150) = -1\,663 \text{ J}$$

Por otra parte,

$$\Delta U = C_V \Delta T = (12.471)(70 - 150) = -998 \text{ J}$$

Por la primera ley,

$$W = \Delta U - Q = -998 - (-1\,663) = 665 \text{ J}$$

c) Para gases ideales, ΔU y AH son cero en un proceso isotérmico. Puesto que $P_3 = P_2$, la ecuación (3.19) da como resultado

$$Q = -W = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = (8.314)(343.15) \ln \frac{1.689}{1} = 1495 \text{ J}$$

Para todo el proceso

$$Q = 0 - 1663 + 1495 = -168 \text{ J}$$

$$W = 998 + 665 - 1495 = 168 \text{ J}$$

$$\Delta U = 998 - 998 + 0 = 0$$

$$\text{AH} = 1\,663 - 1663 + 0 = 0$$

Los cambios en las propiedades A U y AH son ambos cero para todo el ciclo, dado que los estados inicial y final son idénticos. Nótese también que para el ciclo, Q = $-W$. Este resultado se desprende de la primera ley de la termodinámica con $\Delta U = 0$.

Si se obtienen los mismos cambios de estado mediante procesos irreversibles, los cambios en las propiedades para las etapas son idénticos a los ya calculados. Sin embargo, los valores de Q y W son diferentes.

a) Esta etapa no puede ser adiabática. Para una compresión adiabática mecánicamente reversible, W = 998 J. Si la eficiencia del proceso es del 80 por ciento comparada con esto, entonces

$$W = \frac{998}{0.80} = 1\,248 \text{ J}$$

Puesto que ΔU sigue siendo 998, por la primera ley

$$Q = \Delta U - W = 998 - 1\,248 = -250 \text{ J}$$

b) El trabajo para el proceso de enfriamiento mecánicamente reversible es 665 J. Para el proceso irreversible,

$$W = \frac{665}{0.80} = 831 \text{ J}$$

y

$$Q = \Delta U - W = -998 - 831 = -1\,829 \text{ J}$$

c) Como el trabajo en esta etapa es hecho por el sistema, el trabajo irreversible es numéricamente menor que el trabajo reversible:

$$W = (0.80)(-1\,495) = -1\,196 \text{ J}$$

y

$$Q = \Delta U - W = 0 + 1\,196 = 1\,196 \text{ J}$$

Para todo el ciclo, ΔU y AH son de nuevo cero, pero

$$Q = -250 - 1829 + 1\,198 = -883 \text{ J}$$

Y

$$W = 1248 + 831 - 1\,196 = 883 \text{ J}$$

En la tabla siguiente aparece un resumen de todos estos resultados. Todos los valores están en joules.

	Mecánicamente reversible				Irreversible			
	ΔU	AH	Q	W	ΔU	ΔH	Q	W
Etapa a	998	1663	0	998	998	1663	-250	1248
Etapa b	-998	-1663	-1663	665	-998	-1663	-1829	831
Etapa c	0	0	1495	-1495	0	0	1196	-1196
Ciclo	0	0	-168	168	0	0	-883	883

El ciclo requiere trabajo y produce una cantidad igual de calor. La característica más importante de la comparación mostrada en la tabla es que cl trabajo total requerido cuando el ciclo consiste sólo en tres etapas irreversibles es más de cinco veces mayor que el trabajo total requerido cuando las etapas son mecánicamente reversibles, aun cuando se suponga que la eficiencia de cada etapa irreversible sea del 80 por ciento.

Ejemplo 3.4 Dentro de un cilindro vertical está contenida, por un pistón sin fricción, una masa de 0.4 kg de nitrógeno a 27°C. El peso del pistón hace que la presión del nitrógeno sea 0.35 bar mayor que·la de la atmósfera que lo rodea, la cual se encuentra a 1 bar con una temperatura de 27%. Por tanto, el nitrógeno tiene una presión inicial de 1.35 bar y se encuentra en equilibrio mecánico y térmico con sus alrededores. Considere ahora la siguiente secuencia de procesos:

a) El aparato se sumerge en un baño de hielo/agua y se permite que entre en equilibrio.

b) Se aplica lentamente una fuerza variable al pistón de modo que el nitrógeno se comprima reversiblemente a una temperatura constante de 0°C hasta que el volumen del gas sea igual a la mitad del que tenía al final de la etapa a). En ese punto, el pistón se mantiene en su posición mediante seguros.

c) El aparato se quita del baño de hielo/agua y se deja que entre en equilibrio térmico con la atmósfera, cuya temperatura es de 27°C.

d) Se quitan los seguros y se deja que el aparato regrese al equilibrio total con sus alrededores.

Dibuje todo el ciclo en un diagrama PV y calcule Q, W, ΔU^t y ΔH^t para el nitrógeno en cada etapa del ciclo. El nitrógeno puede considerarse como un gas ideal para el que $C_V = (5/2)R$ y $C_P = (7/2)R$.

SOLUCIÓN Al término del ciclo el nitrógeno regresa a sus condiciones iniciales de 27°C y 1.35 bar. Las etapas que forman el ciclo son

$$a) \qquad 27°C,\ 1.35\ \text{bar} \xrightarrow{P\ \text{constante}} 0°C,\ 1.35\ \text{bar}$$

$$b) \qquad 0°C,\ V_2 \xrightarrow{T\ \text{constante}} 0°C,\ V_3 = \tfrac{1}{2} V_2$$

$$c) \qquad 0°C,\ V_3 \xrightarrow{V\ \text{constante}} 27°C,\ V_4 = V_3$$

$$d) \qquad 27°C,\ V_4 \xrightarrow{T_4 = T_1} 27°C,\ 1.35\ \text{bar}$$

a) En esta etapa, representada por la línea horizontal *a* de la figura 3.9, el nitrógeno se enfría a presión constante. El proceso es mecánicamente reversible, aun cuando la transferencia de calor ocurre de manera irreversible como resultado de una diferencia finita de temperaturas. Por tanto, para la masa *m* de nitrógeno

$$W_a = -m \int P\,dV = -mP\,\Delta V = -\frac{mR\,\Delta T}{M}$$

Con R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}, m = 400 gy la masa molar (peso molecular) M = 28, se tiene

$$W_a = -\frac{(400)(8.314)(0-27)}{28} = 3\ 207\ \text{J}$$

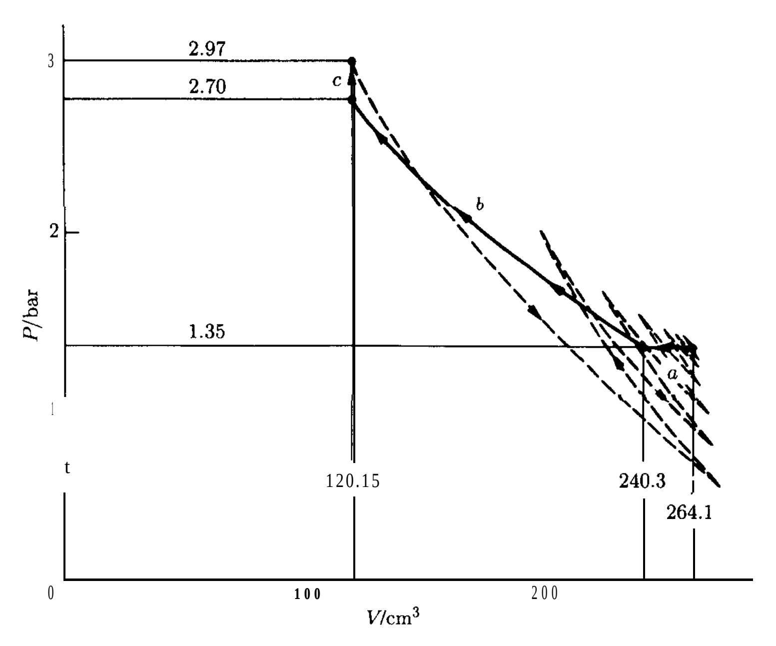


Figura 3.9: Diagrama del ejemplo 3.4.

y

$$Q_a = m\Delta H_a = mC_P \Delta T = (400)(7/2)(8.314/28)(0 - 27) = -11\ 224 \text{ J}$$

De la primera ley,

$$m\Delta U_a = Q_a + W_a = -11224 + 3\ 207 = -8\ 017 \text{ J}$$

El cambio en la energía interna también puede evaluarse a partir de la ecuación (3.14):

$$m\ \Delta U_a = mC_V \Delta T = (400)(5/2)(8.314/28)(0 - 27) = -8\ 017 \text{ J}$$

b) En esta etapa el proceso es una compresión isotérmica, como lo muestra la curva *b* de la figura 3.9. A temperatura constante, la energía interna y la entalpía no cambian:

$$\Delta U_b = \Delta H_b = 0$$

y bajo condiciones de reversibilidad mecánica,

$$Q_b = -W_b = \frac{mRT}{M}\ln\frac{V_3}{V_2} = \frac{(400)(8.314)(273.15)}{28}\ln\frac{1}{2} = -22\ 487 \text{ J}$$

(c) Para este proceso a volumen constante, $W_c = 0$ y, de acuerdo con la ecuación (3.14),

$$Q_c = m\ \Delta U_c = mC_V \Delta T = (400)(5/2)(8.314/28)(27 - 0) = 8\ 017 \text{ J}$$

Además,

$$m\ \Delta H_c = mC_P \Delta T = (400)(7/2)(8.314/28)(27 - 0) = 11\ 224 \text{ J}$$

d) Las tres primeras etapas del ciclo pueden bosquejarse en un diagrama *PV* sin dificultad, debido a que se conocen sus trayectorias. Para la etapa final esto no es posible ya que el proceso es irreversible. Cuando se quitan los seguros que mantienen en su lugar al pistón sin fricción, éste se mueve rápidamente hacia arriba y, dada su propia inercia, va más allá de su posición de equilibrio. Esta expansión inicial es casi equivalente a un proceso adiabático reversible ya que la turbulencia resultante por el movimiento del pistón es pequeña y la transferencia de calor es lenta. Las oscilaciones subsecuentes del pistón, a medida que éste alcanza poco a poco su posición final de equilibrio, son la causa principal de la irreversibilidad. Este proceso requiere de un tiempo considerable durante el cual la cantidad de calor transferido es suficiente para regresar al nitrógeno a su temperatura inicial de 27°C a una presión de 1.35 bar. No es posible especificar la trayectoria exacta de un proceso irreversible. Sin embargo, las líneas punteadas de la figura 3.9 indican a grandes rasgos la forma que tiene la trayectoria.

Puesto que el proceso es irreversible, el trabajo hecho no puede obtenerse a partir de la integral $\int P\,dV$. Por otra parte, tampoco es posible calcular *W* a partir de

la información proporcionada. Durante la expansión inicial del gas, el trabajo es aproximadamente igual al de una expansión adiabática mecánicamente reversible. Este trabajo transfiere energía del gas hacia los alrededores, donde éste rechaza la atmósfera y aumenta la energía potencial del pistón. Si el pistón se mantuviese en la posición que corresponde al desplazamiento máximo, entonces podría evitarse la mayor parte de la irreversibilidad, con lo que podría calcularse una buena aproximación del trabajo mediante las ecuaciones correspondientes a una expansión adiabática reversible. Sin embargo, tal como ocurre realmente el proceso, la oscilación del pistón provoca turbulencias o agitación tanto en el gas como en la atmósfera, y no hay manera de saber la magnitud de ninguna de ellas, lo que hace imposible el cálculo de Q o W.

A diferencia del trabajo y el calor, pueden calcularse los cambios de propiedades del sistema para la etapa ***d***, ya que éstos sólo dependen de los estados inicial y final, los cuales son conocidos. La energía interna y la entalpía dc un gas ideal son funciones exclusivas de la temperatura. Por consiguiente, ΔU y AH son cero debido a que la temperatura inicial y final es la misma., 27°C. La primera. ley se aplica a procesos reversibles e irreversibles, y para la etapa ***d*** toma la forma

$$\Delta U_d = Q_d + W_d = 0$$

0

$$Q_d = -W_d$$

Aunque no es posible calcular Q_d o W_d, es evidente que las dos son iguales. La etapa ***d*** da como resultado un incremento neto en la energía potencial debido a la elevación del pistón y la atmósfera, y una disminución compensatoria en la energía interna de la atmósfera circundante.

Ejemplo 3.5 Por una tubería horizontal aislada fluye aire con una rapidez constante. La tubería contiene una válvula parcialmente cerrada. Las condiciones del aire corriente arriba de la válvula son 20°C y 6 bar, mientras que la presión corriente abajo es de 3 bar. La línea que deja la válvula. es mucho más grande que la que entra a ella, de modo tal que el cambio de energía cinética del aire a medida que éste fluye por la válvula es despreciable. Si el aire se considera como un gas ideal, ¿cuál es la temperatura del aire corriente abajo a una distancia. dada a partir de la válvula?

SOLUCIÓN El flujo a través de una válvula parcialmente cerrada se conoce como un proceso de ***estrangulación.*** Puesto que la rapidez de flujo es constante, entonces puede aplicarse la ecuación (2.9). La línea está aislada, lo que hace que Q sea pequeña; por otra parte, los cambios en las energías cinética y potencial son despreciables. Puesto que no hay trabajo en la. flecha, $W_s = 0$. Por tanto, la ecuación (2.9) se reduce a

$$\Delta H = 0$$

En consecuencia, para un gas ideal,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT = 0$$

de aquí que

$$T_2 = T_1$$

El resultado general es que, para un proceso de estrangulación, $\Delta H = 0$ debido a que usualmente son válidas las suposiciones de que la transferencia de calor y los cambios en las energías potencial y cinética son despreciables. Si el fluido es un gas ideal, entonces no ocurre ningún cambio en la temperatura. El proceso de estrangulación es inherentemente irreversible, pero esto no tiene importancia para el cálculo, esto es, $\Delta H = \int C_P dT$ *es* siempre válida para un gas ideal sin importar el proceso.

3.4 Aplicación de las ecuaciones del virial

Las dos formas del desarrollo virial dadas por las ecuaciones (3.10) y (3. ll) son series infinitas. Para propósitos de ingeniería su uso es práctico sólo cuando la convergencia es muy rápida, esto es, cuando se requieren no más de dos o tres términos para obtener aproximaciones razonablemente cercanas a los valores de las series. Esto ocurre para gases y vapores sujetos a presiones bajas o moderadas.

La figura 3.10 muestra una gráfica del factor de compresibilidad para el metano. En ella, los valores del factor de compresibilidad Z (tal como se calcula con la ecuación $Z = PV/RT$ a partir de datos ***PVT*** para el metano) se dibujan contra la presión para varias temperaturas constantes. Las isotermas resultantes muestran de manera gráfica lo que se pretende representar de manera analítica con el desarrollo virial en P. Todas las isotermas tienen su origen en el valor $Z = 1$ para $P = 0$. Además, a bajas presiones, las isotermas son líneas casi rectas. Por tanto, la tangente a una isoterma en $P = 0$ es una buena aproximación de la isoterma para un intervalo de presión finito. Si se deriva la ecuación (3.10) para una temperatura dada, entonces se tiene

$$\frac{dZ}{dP} = B' + 2C'P + 3D'P^2 + \ldots$$

a partir de la cual

$$\left(\frac{dZ}{dP}\right)_{P=0} = B'$$

Por tanto, la ecuación de la recta tangente es

$$Z = 1 + B'P$$

que es un resultado que también se obtiene al truncar en dos términos la ecuación (3.10). Como alternativa, también se puede hacer uso de la relación aproximada $B' = B/RT$ para expresar la ecuación que corresponde a Z en términos del coeficiente B:

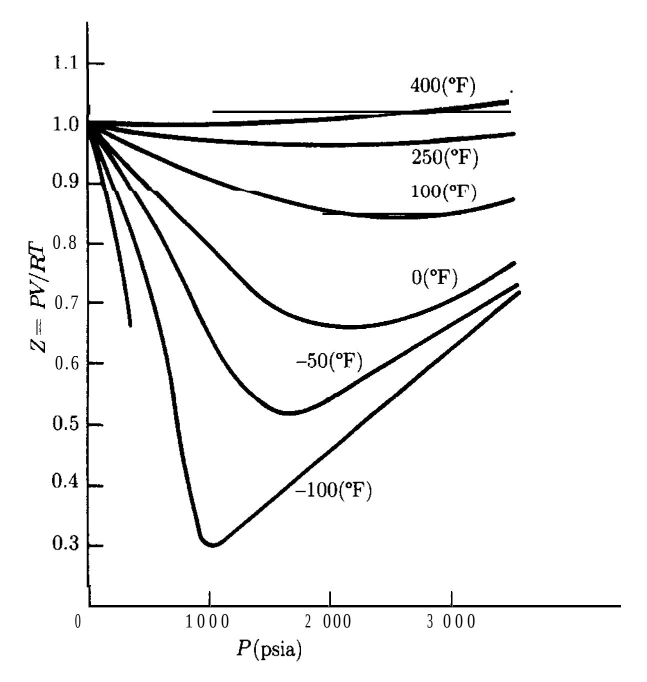


Figura 3.10: Gráfica del factor de compresibilidad para cl metano.

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \tag{3.31}$$

Puesto que la ecuación (3. 11) también puede truncarse en dos términos para su aplicación a presiones bajas,

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \tag{3.32}$$

entonces surge la pregunta sobre cuál ecuación es la que proporciona la mejor representación de los datos ***PVT*** a presiones bajas. La experiencia muestra que la ecuación (3.31) es al menos tan exacta como la (3.32), y su uso es más conveniente en muchas aplicaciones. Por tanto, cuando la ecuación del virial se trunca en dos términos, se prefiere entonces la ecuación (3.3 1) . Esta ecuación representa-e manera satisfactoria. el comportamiento ***PVT*** de muchos vapores a temperaturas subcríticas y hasta presiones cercanas a 15 bar. A temperaturas mayores, la ecuación resulta apropiada para gases en un intervalo de presión cada vez mayor a medida que la temperatura aumenta. Los valores de ***B***, que es el segundo coeficiente virial, dependen de la naturaleza del gas y de la temperatura. Existen valores experimentales de este coeficiente para varios gases. Por otra parte, es posible estimar el segundo coeficiente del virial cuando no hay datos disponibles, tal como se indica

en la sección 3.6. Para presiones más grandes que las del intervalo de aplicabilidad de la ecuación (3.3 1) y menores de 50 bar, el truncamiento de la ecuación del virial en tres términos usualmente proporciona resultados excelentes. En este caso, la ecuación (3. ll), que es el desarrollo en $1/V$, es mucho mejor que el de la ecuación (3.10). En consecuencia, cuando la ecuación del virial se trunca en tres términos, la forma apropiada es

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \tag{3.33}$$

Esta ecuación es explícita en la presión pero cúbica en el volumen. La solución para V se obtiene de manera sencilla utilizando una calculadora y un esquema iterativo de cálculo.

Los valores de C, al igual que los de B, dependen del gas y la temperatura. Sin embargo, se sabe mucho menos sobre los terceros coeficientes viriales que sobre los segundos, si bien en la literatura pueden encontrarse datos para varios gases. Puesto que rara vez se conocen los coeficientes del virial más allá del tercero y ya que la expansión del virial que tiene más de tres términos es muy complicada, es inusual emplear ecuaciones del virial con más de tres términos.

La figura 3.11 ilustra el efecto de la temperatura sobre los coeficientes del virial B y C del nitrógeno; aunque los valores numéricos son diferentes para otros gases, las tendencias son similares. La curva de la figura 3.11 sugiere que B aumenta monótonamente con respecto a T; sin embargo, para temperaturas mayores que las mostradas en la figura, B alcanza un máximo y luego disminuye lentamente. El efecto de T sobre C es más difícil de establecer experimentalmente, pero su característica principal es clara: C es negativo para temperaturas bajas, pasa por un máximo a una temperatura cercana a la crítica y luego disminuye lentamente a medida que T aumenta.

Ejemplo 3.6 Los valores notificados para los coeficientes viriales del vapor de isopropanol a 200°C son

$$B = -388 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$
$$C = -26\ 000 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

Calcule V y Z para el vapor de isopropanol a 200°C y 10 bar con los métodos siguientes:

a) La ecuación del gas ideal.

b) Ecuación (3.31).

c) Ecuación (3.33).

SOLUCIÓN La temperatura absoluta es T = 473.15 K, y el valor apropiado de la constante de los gases es R = 83.14 $\text{cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

a) Por la ecuación del gas ideal,

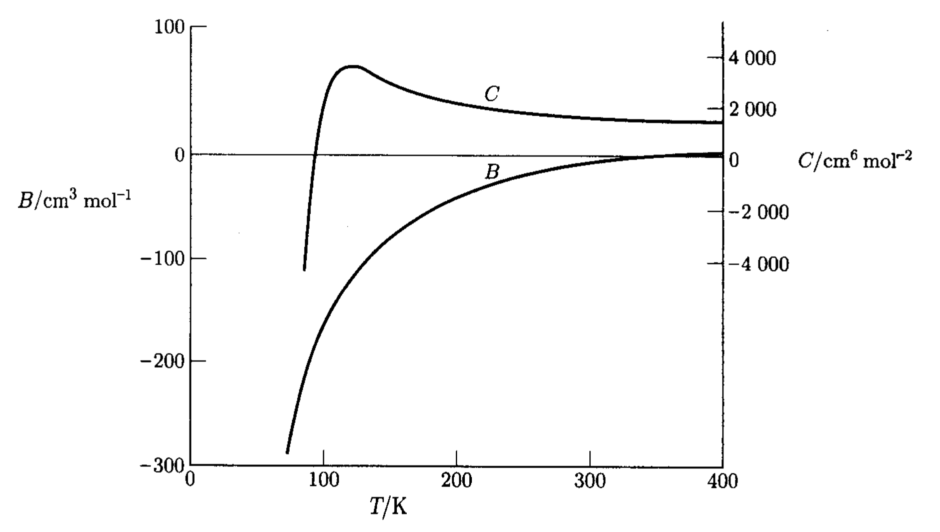


Figura 3.11: Coeficientes del virial B y C del desarrollo en densidad para el nitrógeno.

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(83.14)(473.15)}{10} = 3\ 934 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

donde $Z = 1$.

b) Al resolver la ecuación (3.3 1) para V, se tiene que

$$V = \frac{RT}{P} + B = 3\ 934 - 388 = 3\ 546 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

De aquí que

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{RT/P} = \frac{3546}{3934} = 0.9014$$

c) Para facilitar el proceso de iteración, se escribe la ecuación (3.33) como

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P}\left(1 + \frac{B}{V_i} + \frac{C}{V_i^2}\right)$$

donde el subíndice i denota el número de iteración. Para la primera iteración, $i = 0$, y

$$V_1 = \frac{RT}{P}\left(1 + \frac{B}{V_0} + \frac{C}{V_0^2}\right)$$

donde V_0 es una estimación inicial del volumen molar. Para obtener éste se hace uso del valor que corresponde al gas ideal, que es

$$V_1 = 3\,934\left(1 - \frac{388}{3\,934} - \frac{26\,000}{(3934)^2}\right) = 3539$$

La segunda iteración depende de este resultado:

$$V_2 = \frac{RT}{P}\left(1 + \frac{B}{V_1} + \frac{C}{V_1^2}\right)$$

de donde

$$V_2 = 3\,934\left(1 + \frac{388}{3\,539} - \frac{26000}{(3\,539)^2}\right) = 3495$$

La iteración continúa hasta que la diferencia $V_{i+1} - V_i$ sea insignificante, lo que conduce después de cinco iteraciones al valor final,

$$V = 3\,488 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

a partir del cual $Z = 0.8866$. En comparación con este resultado, el valor del gas ideal es 13 por ciento mayor y la ecuación (3.31) proporciona también un valor 1.7 por ciento más grande.

3.5 Ecuaciones cúbicas de estado

Para una descripción exacta del comportamiento *PVT* de los fluidos sobre intervalos amplios de temperatura y presión, se requiere una ecuación de estado más completa que la ecuación del virial. Tal ecuación debe tener la generalidad suficiente para aplicarla a líquidos, además de gases y vapores. Aun así, no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas en su aplicación.

Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un acuerdo entre generalidad y simplicidad apropiado para muchos fines. Las ecuaciones cúbicas son, de hecho, las ecuaciones más sencillas capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores. La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por J.D. van der Waals[2] en 1873:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \qquad (3.34)$$

[2]Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) fue un físico alemán que ganó en 1910 el premio Nobel de física.

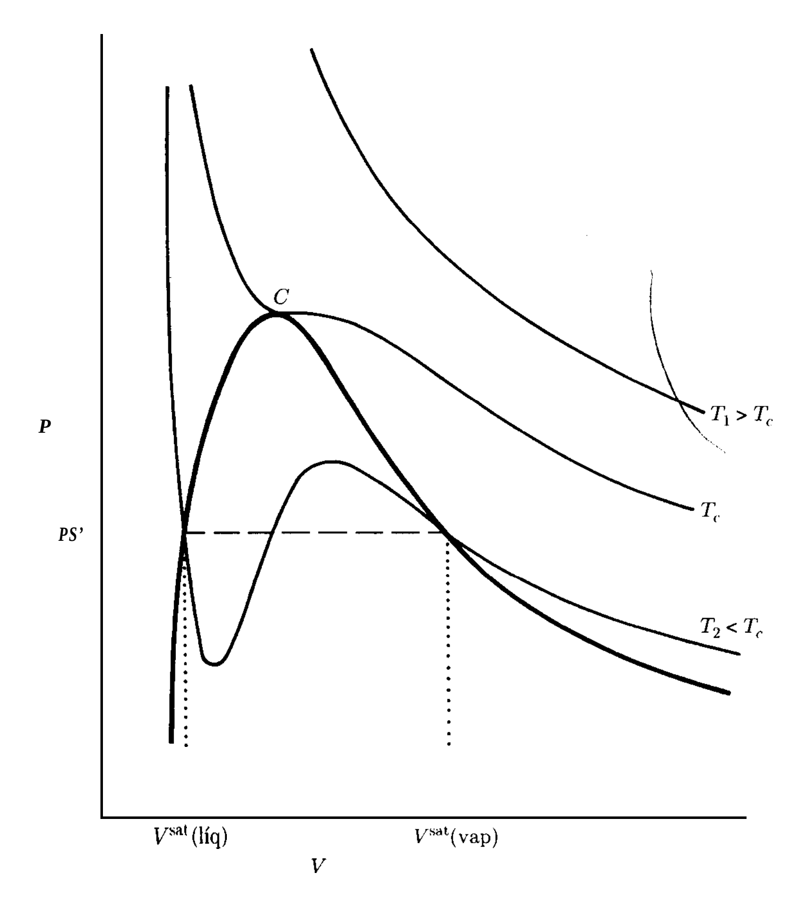


Figura 3.12: Isotermas dadas por una ecuación cúbica de estado.

En la ecuación anterior, ***a*** y ***b*** son constantes positivas; cuando son cero, lo que se obtiene es la ecuación del gas ideal.

Dados los valores de ***a*** y ***b*** para un fluido en particular, puede calcularse ***P*** como una función de V para varios valores de T. La figura 3.12 es un diagrama ***PV*** donde se muestran tres de estas isotermas. La curva sobrepuesta representa los estados de líquido y vapor saturados. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función monótonamente decreciente con un volumen molar creciente. La isoterma crítica (que es la que está indicada por T_c) contiene el punto de inflexión horizontal en C característico del punto crítico. Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión disminuye con rapidez en la región líquida con un aumento en V; después de cruzar la línea de líquido saturado, la curva pasa por un mínimo, aumenta hasta un máximo y luego disminuye, cruzando la línea de vapor saturado y continuando hacia la región de vapor. Las isotermas experimentales no exhiben esta transición suave de la región líquida a la de vapor; en su lugar, éstas contienen una línea horizontal dentro de la región de dos fases donde coexisten el líquido y el vapor saturados en distintas proporciones a la presión de vapor o saturación. Este comportamiento,

mostrado con líneas punteadas en la figura 3.12, no es analítico, y se acepta como un comportamiento inevitable y poco realista de las ecuaciones de estado en la región de dos fases.

En realidad, el comportamiento *PV* predicho en esta región por ecuaciones cúbicas de estado apropiadas no es del todo ficticio. Cuando la presión disminuye en un líquido saturado sin que haya sitios de formación de núcleos de vapor en un experimento cuidadosamente controlado, la vaporización no se presenta y la fase líquida persiste sólo a presiones muy por debajo de la presión de vapor. De manera similar, el aumento de la presión en un vapor saturado en un experimento apropiado, no provocará condensación alguna, y el vapor persistirá únicamente a presiones muy por encima de la presión de vapor. Estos estados de no equilibrio o estados metaestables para el líquido supercalentado o para el vapor subenfriado están aproximados por aquellas partes de la isoterma *PV* que se encuentran en la región de dos fases adyacente a los estados de líquido y vapor saturados.

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comenzó en 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich/Kwong:[3]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \tag{3.35}$$

Esta ecuación, al igual que otras ecuaciones cúbicas de estado, tiene tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de V que tienen un significado físico son siempre reales, positivos y mayores que la constante b. En la figura 3.12 se observa que cuando $T > T_c$, la solución de Vpara cualquier valor positivo de P proporciona sólo una raíz positiva real. Cuando $T = T_c$, esto también es cierto, excepto a la presión crítica, donde existen tres raíces, todas iguales a V_c. Para $T < T_c$, se tiene únicamente una raíz real positiva cuando la presión es alta, pero para un intervalo de presiones menores existen tres raíces reales positivas. En este caso, la raíz intermedia no tiene significado; la raíz más pequeñaes un líquido o un volumen similar al de un líquido, y la raíz más grande es un vapor o un volumen parecido a un vapor. Los volúmenes de líquido y vapor saturados están dados por las raíces más pequeña y más grande cuando P *es* la presión de saturación o de vapor.

Aunque es posible resolver la ecuación cúbica de estado de manera explícita, en la práctica se emplean a menudo procedimientos iterativos.[4] Estos procedimientos sólo tienen utilidad cuando convergen en la raíz deseada. No es posible garantizar de manera completa que esto suceda, pero los esquemas siguientes en general son eficaces para la ecuación de Redlich/Kwong.

[3]Otto Redlich y J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.*, vol. 44, pp. 233-244, 1949.

[4]Estos procedimientos iterativos forman parte de los paquetes de software empleados para hacer cálculos técnicos. Con MathCad®, por ejemplo, pueden resolverse para V, de manera rutinaria, ecuaciones tales como la (3.35) sin pensar mucho en la forma en que se hace el cálculo.

Volúmenes de vapor

Se multiplica la ecuación (3.35) por $(V - b)/P$ para obtener

$$V - b = \frac{RT}{P} - \frac{a(V - b)}{T^{1/2} PV(V + b)} \tag{3.36}$$

Para la iteración, la expresión anterior se escribe como

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_i - b)}{T^{1/2} PV_i(V_i + b)} \tag{3.37}$$

La ecuación del gas ideal proporciona un valor inicial adecuado, $V_0 = RT/P$.

Volúmenes de líquidos

La ecuación (3.35) se pone primero en una forma polinomial estándar:

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}}\right) V - \frac{ab}{PT^{1/2}} = 0$$

El esquema de iteración se obtiene cuando esta ecuación se escribe como

$$V_{i+1} = \frac{1}{c}\left(V_i^3 - \frac{RT}{P} V_i^2 - \frac{ab}{PT^{1/2}}\right) \tag{3.38}$$

donde

$$c = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}} \tag{3.39}$$

Como valor inicial tómese $V_0 = b$.

Es evidente que las constantes en una ecuación de estado pueden evaluarse mediante un ajuste de los datos *PVT* disponibles. Sin embargo, para ecuaciones cúbicas de estado sencillas, las estimaciones adecuadas provienen de las constantes críticas T_c y P_c. Puesto que la isoterma crítica exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico, entonces pueden imponerse las siguientes condiciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T;\mathrm{cr}} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T;\mathrm{cr}} = 0$$

donde el subíndice cr denota el punto crítico. La diferenciación de las ecuaciones (3.34) o (3.35) proporciona expresiones para ambas derivadas, las cuales pueden igualarse a cero para $P = P_c$, $T = T_c$ y $V = V_c$. Por otra parte, la ecuación de estado también puede escribirse para las condiciones críticas, obteniéndose tres ecuaciones en las cinco constantes P_c, V_c, T_c, a y b. De las varias maneras posibles de tratar estas ecuaciones, la más adecuada es la eliminación de V_c para obtener expresiones que relacionan a a y b con P_c y T_c. La razón para hacer esto es que usualmente P_c y T_c ***se conocen*** con más exactitud que V_c. Las expresiones que se obtienen son

Ecuación de *van* ***der*** *Waals*

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \qquad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Ecuación de Redlich/Kwong

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} \tag{3.40}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \tag{3.41}$$

Aunque estas ecuaciones tal vez no proporcionen los mejores valores posibles, ellos son razonables y casi siempre pueden determinarse, debido a que a menudo se conocen las temperaturas y presiones críticas (en contraste con los datos *PVT* extensos) o pueden estimarse de manera confiable. En el apéndice B se proporciona una lista de valores para T_c ***y*** P_c.

Desde la introducción de la ecuación de Redlich/Kwong se han propuesto varias ecuaciones cúbicas de estado. Todas ellas son casos especiales de la ***ecuación cúbica de estado genérica:***

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \tag{3.42}$$

En ella b, θ, δ, ϵ y η son parámetros que en general dependen de la temperatura y, para mezclas, de la composición. Aunque la ecuación (3.42) parece muy flexible, tiene limitaciones inherentes debido a que es cúbica.” La ecuación de Redlich/Kwong se obtiene de la ecuación (3.42) con 8 = $a/T^{1/2}$, η = S = b y ϵ = 0. Otras formas diferentes de la ecuación (3.42) se obtienen si se hacen sustituciones diferentes; el uso más común de todas ellas tiene que ver con el equilibrio vapor/líquido (capítulo 13).

[5]M. M. Abbott, *AIChE J.*, vol. 19, pp. 596-601, 1973; *Adv. in Chem.* Series182, K.C. Chao y R.L. Robinson Jc, eds., pp. 47-70, Am. Chem. Soc., Washington, D:C., 1979.

Las ecuaciones que tienen una exactitud global mayor son necesariamente más complejas, como lo ilustra la ecuación de Benedict/Webb/Rubin:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3}$$

$$+ \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3T^2}\left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right)\exp\frac{-\gamma}{V^2} \qquad (3.43)$$

donde A_0, B_0, C_0, a, b, c, α y γ son todas constantes para un fluido dado. Esta ecuación y sus modificaciones, a pesar de la complejidad que tienen, se emplean en las industrias del petróleo y del gas natural para hidrocarburos ligeros y algunos otros gases encontrados comúnmente.

Ejemplo 3.7 La presión de vapor del cloruro de metilo a 60°C es de 13.76 bar. Utilice la ecuación de Redlich/Kwong para estimar los volúmenes molares del vapor y el líquido saturados bajo estas condiciones.

SOLUCIÓN Se calculan los valores de las constantes a y b mediante las ecuaciones (3.40) y (3.41) con los valores de T_c y P_c que aparecen en el apéndice B.

$$a = \frac{(0.42748)(83.14)^2(416.3)^{2.5}}{66.80} = 1.5641 \times 10^8 \text{ cm}^6 \text{ bar mol}^{-2} \text{ K}^{1/2}$$

y

$$b = \frac{(0.08664)(83.14)(416.3)}{66.80} = 44\ 891 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para evaluar el volumen molar del vapor saturado, se sustituyen los valores conocidos en la ecuación (3.37); al hacer esto se tiene que

$$V_{i+1} = 2\ 057.83 - \frac{622\ 768}{V_i}\left(\frac{V_i - 44.891}{V_i + 44.891}\right)$$

La iteración comienza con $V_i = V_0 = RT/P \approx 2\ 000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y continúa hasta converger en el valor

$$V = 1\ 713 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

El resultado experimental es 1 635.6 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Para evaluar el volumen molar del líquido saturado, se sustituyen los valores conocidos en las ecuaciones (3.38) y (3.39); con esto, la expresión resultante es

$$V_{i+1} = \frac{V_i^3 - 2\,012.94V_i^2 - 2.79567\times10^7}{-530\,390}$$

La iteración comienza con $V_i = V_0 = b \approx 45$ cm^3 mol^{-1}, y continúa hasta converger en el valor

$$V = 71.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

El resultado experimental es 60.37 cm^3 mol^{-1}.

Las raíces de la ecuación de Redlich/Kwong son mucho más fáciles de encontrar con un paquete de software Mathcad® o Maple®, en los que la iteración es una parte integral de la rutina de resolución de ecuaciones. Para ello se necesitan valores o cotas iniciales apropiadas para la raíz particular de interés. El programa en Mathcad® para la resolución del ejemplo 3.7 aparece en el apéndice D.2.

3.6 Correlaciones generalizadas para gases

Puede obtenerse una forma alternativa de la ecuación de Redlich/Kwong si se multiplica la ecuación *(3.35)* por V/RT:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right)$$

donde

$$h \equiv \frac{b}{V} = \frac{b}{ZRT/P} = \frac{bP}{ZRT}$$

La eliminación de a y b de estas expresiones mediante las ecuaciones (3.40) y (3.41) da como resultado

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4.9340}{T_r^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right) \tag{3.44a}$$

$$h \equiv \frac{0.08664P_r}{ZT_r} \tag{3.4413}$$

donde $T_r \equiv T/T_c$ y $P_r \equiv P/P_c$ reciben el nombre de ***temperatura y presión reducidas.*** Este par de ecuaciones se acomoda para obtener una solución iterativa conveniente del factor de compresibilidad-Z, para cualquier gas bajo cualquier condición de

T_r y P_r. Para un valor inicial de $Z = 1$, h se calcula con la ecuación (3.44b). Con este valor de h, la ecuación (3.44a) proporciona un, nuevo valor de Z para sustituirlo en la ecuación (3.44b). Este procedimiento continúa hasta que la nueva iteración produzca un cambio en Z menor que alguna pequeña tolerancia establecida de antemano. El procedimiento no converge para líquidos.

Las ecuaciones de estado que expresan a Z como una función de T_r y P_r se dice que son ***generalizadas*** debido a que pueden aplicarse a todos los gases.. Cualquier ecuación de estado-puede ponerse en esta forma, proporcionando así una correlación generalizada para las propiedades de los fluidos. Esta correlación tiene la ventaja de permitir la estimación de valores de las propiedades a partir de información muy limitada. Lo único que se necesita es la temperatura y presión críticas del fluido. Esto forma la base del ***teorema de estados correspondientes*** con dos parámetros:

> ***Todos los fluidos, cuando se les compara a la misma temperatura y presión reducidas, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad, y todos se desvian del comportamiento del gas ideal de manera semejante.***

Aunque el empleo de una ecuación basada en el teorema de estados correspondientes con dos parámetros proporciona en general resultados mucho mejores que la ecuación del gas ideal, siguen existiendo desviaciones importantes con respecto al comportamiento experimental para todos los fluidos, con excepción de los ***fluidos simples,*** como el argón, el kriptón y el xenón. Los resultados mejoran de manera apreciable si se introduce un tercer parámetro de estados correspondientes que es característico de la estructura molecular; el más popular de estos parámetros es el *factor acéntrico* ω, introducido por K. S. Pitzer y colaboradores.[6]

El factor acéntrico de una especie química pura está definido con respecto a su presión de vapor. Puesto que el logaritmo de la presión de vapor de un fluido puro es aproximadamente lineal con respecto al recíproco de la temperatura absoluta, entonces puede escribirse

$$\frac{d \log P_r^{sat}}{d(1/T_r)} = a$$

donde P_r^{sat} es la presión de vapor reducida, T_r es la temperatura reducida ya es la pendiente de una gráfica del log P_r^{sat} contra $1/T_r$. Nótese que "log" denota un logaritmo de base 10. Si el teorema de estados correspondientes de dos parámetros fuese en general válido, la pendiente a sería la misma para todos los fluidos puros, pero no se ha observado que esto sea verdad; cada fluido tiene su propio valor característico de a, el cual puede en principio servir como el tercer parámetro de estados correspondientes. Sin embargo, Pitzer notó que todos los datos de presión

[6]La descripción completa aparece en K.S. Pitzer, *Thermodynamics*, 3a. ed., apéndice 3, McGraw-Hill, Nueva York, 1995.

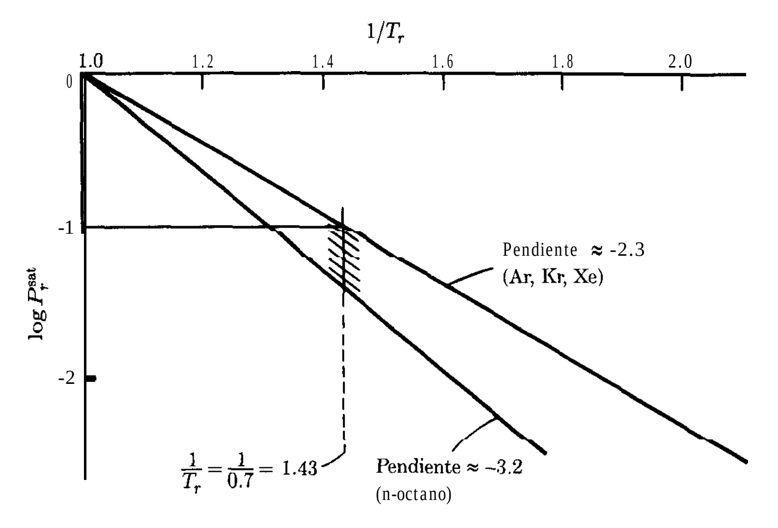


Figura 3.13: Dependencia aproximada con respecto a la temperatura de la presión de vapor reducida.

de vapor para los fluidos simples (Ar, Kr, Xe) se encuentran sobre la misma línea cuando se hace una gráfica de ellos como log P_r^{sat} contra $1/T_r$ y que la línea pasa por log P_r^{sat} = -1 .O en T_r = 0.7, como se muestra en la figura 3.13. Los datos para otros fluidos definen otras líneas cuyas posiciones pueden fijarse, con respecto a la línea para fluidos simples (FS), por la diferencia:

$$\log P_r^{sat}(\text{SF}) - \log P_r^{sat}$$

El factor acéntrico está definido como la diferencia evaluada en T_r = *0.7:*

$$\omega \equiv -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r = 0.7} \tag{3.45}$$

Por tanto, para cualquier fluido, ω puede determinarse a partir de T_c, P_c *y* una sola medición de presión de vapor realizada en T_r = 0.7. En el apéndice B aparecen los valores de ω y de las constantes críticas T_c, P_c y V_c para varios fluidos.

La definición de ω hace que su valor sea cero para el argón, el kriptón y el xenón, y los datos experimentales proporcionan factores de compresibilidad para los tres fluidos que están correlacionados por las mismas curvas cuando Z está representado como una función de T_r y P_r. Lo anterior constituye la premisa básica del teorema de estados correspondientes con tres parámetros:

Todos los fluidos que tienen el mismo valor de ω cuando se les compara a la misma T_r y P_r, tienen el mismo valor de Z y todos se alejan del comportamiento del gas ideal de manera parecida.

La correlación para Z desarrollada por Pitzer y colaboradores toma la forma

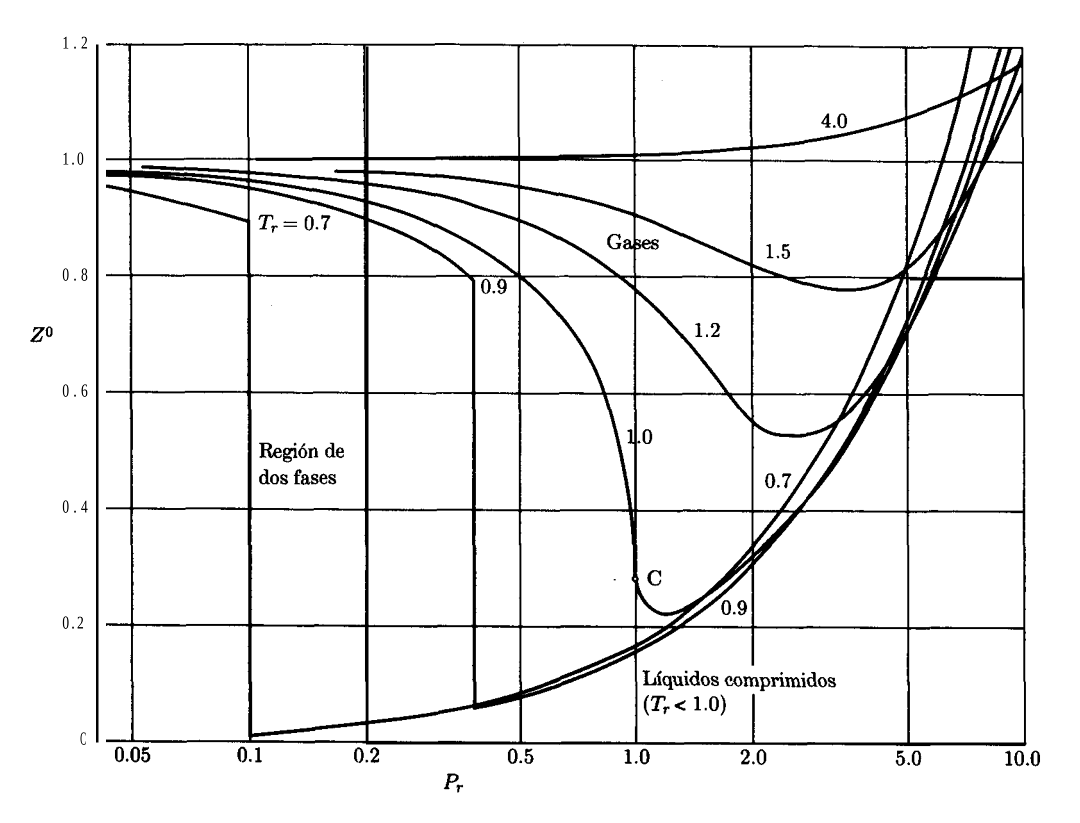


Figura 3.14: Correlación de Lee/Kesler para $Z^0 = F^0(T_r, P_r)$.

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \tag{3.46}$$

donde Z^0 y Z^1 son funciones de T_r y P_r. Cuando $\omega = 0$, como es el caso para los fluidos simples, el segundo término desaparece y Z^0 es entonces idéntico a Z. Por tanto, una correlación generalizada para Z como una función de T_r y P_r basada en datos para el argón, el kriptón y el xenón, proporciona la relación $Z^0 = F^0(T_r, P_r)$. Por sí misma, esta relación representa una correlación de estados correspondientes de dos parámetros para Z. Puesto que el segundo término de la ecuación (3.46) es una corrección relativamente pequeña para esta correlación, su omisión no introduce errores grandes, de modo que puede emplearse una correlación para Z^0 y así, obtener con rapidez estimaciones de Z menos precisas que las que se obtienen a partir de una correlación de tres parámetros.

La ecuación (3.46) es una relación lineal simple entre Z y ω para valores dados de T_r y P_r. La gráfica de los datos experimentales de Z, para fluidos que no son simples, contra ω a T_r y P_r constantes, genera líneas que son aproximadamente rectas, y sus pendientes proporcionan valores de Z^1 a partir de los cuales puede construirse la función generalizada $Z^1 = F^1(T_r, P_r)$.

De todas las correlaciones generalizadas de tres parámetros disponibles, la desarrollada por Lee y Kesler[7] es la más favorecida. Aunque su desarrollo se basa en una forma modificada de la ecuación de estado de Benedict/Webb/Rubin, ésta toma la forma de tablas que presentan los valores de Z^0 y Z^1 como funciones de T_r y P_r. Dichas tablas aparecen en el apéndice E, tablas E.l a E.4. La naturaleza de la correlación esta indicada por la figura 3.14, que es una gráfica de Z^0 contra P_r para seis isotermas.

La correlación de Lee/Kesler proporciona resultados confiables para gases que son no polares 0 ligeramente polares; para ellos, los errores no son mayores de 2 o 3 por ciento. Cuando se aplica a gases muy polares o asociados, entonces pueden esperarse errores más grandes. Los gases cuánticos (hidrógeno, helio y neon) no se ajustan al comportamiento de estados Correspondientes como los fluidos normales. Su estudio mediante las correlaciones usuales algunas veces se acomoda mediante el empleo de constantes críticas *eficaces*.[8]

La naturaleza tabular de la correlación generalizada del factor de compresibilidad es una desventaja, pero la complejidad de las funciones Z^0 y Z^1 impide su representación exacta mediante ecuaciones sencillas. Sin embargo, puede obtenerse una expresión analítica aproximada de estas funciones para un intervalo limitado de presiones. La base para hacer esto es la ecuación (3.31), que es la forma más simple de ecuación del virial, la cual puede escribirse como

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)\frac{P_r}{T_r} \tag{3.47}$$

Fue así como Pitzer y colaboradores propusieron una segunda correlación, la cual expresa la cantidad BP_c/RT_c como

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \tag{3.48}$$

Al combinar las ecuaciones (3.47) y (3.48) se obtiene

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

La comparación de esta ecuación con la (3.46) proporciona lo siguiente:

$$Z^0 = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} \tag{3.49}$$

[7] B. 1. Lee y M.G. Kesler, *AIChE* J., vol. 21, pp. 510-527, 1975.

[8] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, pp. 165-168, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.

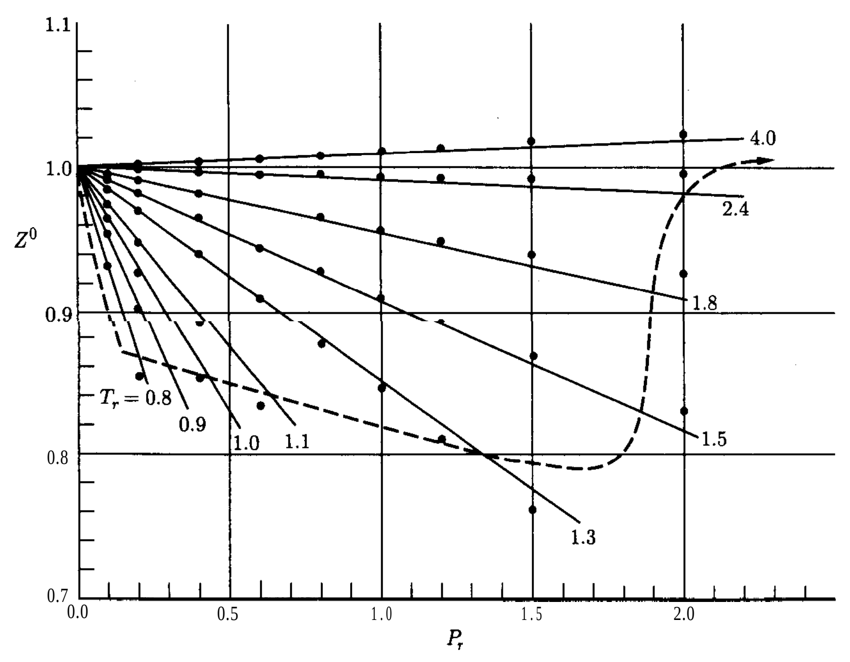


Figura 3.15: Comparación de correlaciones para Z^0. Las líneas rectas representan la correlación del coeficiente virial; los puntos, la correlación de Lee/Kesler. En la región que está encima de la línea punteada, las dos correlaciones difieren en menos de un dos por ciento.

Y

$$Z^1 = B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

Los segundos coeficientes del virial son funciones únicamente de la temperatura, mientras que B^0 y B^1 lo son exclusivamente de la temperatura reducida. Estos coeficientes están bien representados mediante las siguientes ecuaciones:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \tag{3.50}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \tag{3.51}$$

La forma más simple de la ecuación del virial tiene validez sólo para presiones bajas y moderadas donde Z es una función lineal de la presión. La correlación generalizada para el coeficiente virial es por tanto útil solamente para presiones reducidas bajas o moderadas, donde Z^0 y Z^1 son aproximadamente funciones li-

neales de la presión reducida. La figura 3.15 presenta una gráfica que compara la relación lineal de Z^0 con P_r tal como está dada por las ecuaciones (3.49) y (3.50), con los valores de Z^0 tomados de la correlación del factor de compresibilidad de Lee/Kesler. El intervalo de valores. de T_r y P_r dentro del cual las correlaciones difieren en menos del dos por ciento, se encuentran por encima de la línea punteada de la figura. Para temperaturas reducidas mayores que $T_r \approx 3$, parece ser que no hay un límite en la presión. Para valores menores que T_r el intervalo de presión permisible disminuye al reducirse la temperatura. Sin embargo, se alcanza un punto en $T_r \approx 0.7$ donde el intervalo de presión está limitado por la presión de saturación.' Lo anterior está indicado por el segmento que está en el extremo izquierdo de la línea punteada. En esta región se desprecian las pequeñas contribuciones de Z^1 a las correlaciones. En vista de la incertidumbre asociada con cualquier correlación generalizada, las desviaciones en Z^0 no mayores del dos por ciento resultan ser no significativas.

La simplicidad relativa de la correlación generalizada del coeficiente virial la hace bastante recomendable. Por otra parte, las temperaturas y presiones de operación de muchos procesos químicos se encuentran dentro de la región donde la correlación no se desvía mucho de la del factor de compresibilidad. Al igual que la correlación generadora, ésta es mucho más exacta para especies no polares y menos exacta para moléculas altamente polares y asociadas.

Ejemplo 3.8 Determine el volumen molar del n butano a 510 K y 25 bar mediante:

a) La ecuación del gas ideal.

6) La correlación generalizada del factor de compresibilidad.

c) La correlación generalizada del coeficiente virial.

SOLUCIÓN *a*) por la ecuación del gas ideal,

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(83.14)(510)}{25} = 1696.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

b) Si se toman los valores de T_c y P_c del apéndice B, se tiene que

$$T_r = \frac{510}{425.1} = 1.200 \qquad P_r = \frac{25}{37.96} = 0.659$$

Después de interpolar en las tablas E.l y E.2, se llega a

$$Z^0 = 0.865 \qquad Z^1 = 0.038$$

Por tanto, de la ecuación (3.46) con $\omega = 0.200$,

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.865 + (0.200)(0.038) = 0.873$$

Y

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.873)(83.14)(510)}{25} = 1\ 480\ 7\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{mol}^{-1}$$

Si se toma $Z = Z^0 = 0.865$, de acuerdo con la correlación de estados correspondientes de dos parámetros, entonces $V = 1467.1\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{mol}^{-1}$, que es uno por ciento menor que el valor dado por la correlación de tres parámetros.

c) Los valores de B^0 y B^1 están dados por las ecuaciones (3.50) y (3.5 1) :

$$B^0 = -0.232 \qquad B^1 = 0.059$$

De acuerdo con la ecuación (3.48),

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.232 + (0.200)(0.059) = -0.220$$

Entonces, por la ecuación (3.47),

$$Z = 1 + (-0.220)\frac{0.659}{1.200} = 0.879$$

a partir de la cual se tiene que $V = 1489.1\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{mol}^{-1}$, que es un valor uno por ciento mayor que el dado por la correlación del factor de compresibilidad. Por comparación, el valor experimental es 1480.7.

Ejemplo 3.9 Qué presión se genera cuando se guarda 1 (lb mol) de metano en un volumen de 2 $(\mathrm{ft})^3$ a 122(°F)? Haga los cálculos con:

a) La ecuación del gas ideal.

b) La **ecuación** de **Redlich/Kwong.**

c) Una correlación generalizada.

SOLUCIÓN *a)* Por la ecuación del gas ideal,

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.7302)(122 + 459.67)}{2} = 212.4(\mathrm{atm})$$

b) **Para** la **ecuación** de **Redlich/Kwong,** los valores de a y *b* provienen de las ecuaciones (3.40) y (3.41):

$$a = \frac{(0.42748)(0.7302)^2(343.1)^{2.5}}{45.4} = 10\ 945\ 4(\mathrm{atm})(\mathrm{ft})^6(\mathrm{R})^{1/2}$$

Y

$$b = \frac{(0.08664)(0.7302)(343.1)}{45.4} = 0\ 4781(\text{ft})^3$$

donde los valores de T_c y P_c del apéndice B se han convertido a (R) y (atm) . Después de sustituir los valores conocidos en la ecuación (3.35), se tiene

$$P = \frac{(0.7302)(581.67)}{2 - 0.4781} - \frac{10\ 945.4}{(581.67)^{1/2}(2)(2 + 0.4781)} = 187.5(\text{atm})$$

c) Puesto que en este caso la presión es alta, la elección apropiada es la correlación generalizada del factor de compresibilidad. En ausencia de un valor conocido para P_r, el procedimiento iterativo se basa en la siguiente ecuación:

$$P = \frac{ZRT}{V} = \frac{Z(0.7302)(581.67)}{2} = 212.42$$

Dado que $P = P_c P_r = 45.4 P_r$, esta ecuación se convierte en

$$Z = \frac{45.4 P_r}{212.4} = 0.2138 P_r$$

o

$$P_r = \frac{Z}{0.2138}$$

El siguiente paso es proponer un valor inicial para Z, por ejemplo Z = 1. Con esto se tiene que P_r = 4.68, lo que permite calcular con la ecuación (3.46) un nuevo valor de Z a partir de los valores interpolados en las tablas E .3 y E .4, a la temperatura reducida de $T_r = 581.67/343.1 = 1.695$. Con este nuevo valor de Z se calcula otro para P_r, y el procedimiento continúa hasta que no ocurra ningún cambio significativo de una etapa a otra. El valor final de Z así obtenido es 0.889 para P_r = 4.14. Éste puede confirmarse por la sustitución en la ecuación (3.46) de los valores de Z^0 y Z^1, de las tablas E.3 y E.4, interpolados en P_r = 4.14 y T_r = 1.695. Puesto que ω = 0.012, entonces

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.887 + (0.012)(0.258) = 0.890$$

Y

$$P = \frac{ZRT}{V} = \frac{(0.890)(0.7302)(581.67)}{2} = 189\ 0(\text{atm})$$

Puesto que el factor acéntrico es pequeño, las correlaciones del factor de compresibilidad de dos y tres parámetros difieren un poco. Tanto la ecuación de Redlich/

Kwong como la correlación generalizada del factor de compresibilidad proporcionan respuestas muy próximas al valor experimental de 185 (atm). La ecuación del gas ideal proporciona un resultado que es mayor en un 14.6 por ciento.

Ejemplo 3.10 Un recipiente de 30 000 cm^3 contiene una masa de 500 g de amoniaco gaseoso. El recipiente está sumergido en un baño que tiene una temperatura constante de 65°C. Calcule la presión del gas mediante:

a) La ecuación del gas ideal.

b) La ecuación de Redlich/Kwong.

c) Una correlación generalizada.

SOLUCIÓN El volumen molar del amoniaco en el recipiente está dado por

$$V = \frac{V^t}{n} = \frac{V^t}{m/M}$$

donde n es el número de moles, m es la masa de amoniaco en el recipiente que tiene un volumen total V^t y M es la masa molar del amoniaco. Por tanto,

$$V = \frac{30000}{500/17.02} = 1021.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

a) Con la ecuación del gas ideal,

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(83.14)(65 + 273.15)}{102\ 1.2} = 27\ 53 \text{ bar}$$

b) Para aplicar la ecuación de Redlich/Kwong, primero es necesario evaluar a y 6 con las ecuaciones (3.40) y (3.41):

$$a = \frac{(0.42748)(83.14)^2(405.7)^{2.5}}{112.8} = 8\ 684 \times 10^7 \text{ bar cm}^6 \text{ K}^{1/2}$$

Y

$$b = \frac{(0.08664)(83.14)(405.7)}{112.8} = 25.91 \text{ cm}^3$$

donde los valores de T_c y P_c se toman del apéndice B. Después de sustituir los valores conocidos en la ecuación (3.36) se tiene

$$P = \frac{(83.14)(338.15)}{1021.2 - 25.9} - \frac{8.684 \times 10^7}{(338.15)^{1/2}(1\,021.2)(1\,021.2 + 25.9)} = 23.84 \text{ bar}$$

c) Puesto que la presión reducida es baja ($\simeq 0.2$), se hace uso de la correlación generalizada del coeficiente del virial. Para una temperatura reducida de $T_r = 338.15/405.7 = 0.834$, los valores de B^0 y B^1 dados por las ecuaciones (3.50) y (3.51) son

$$B^0 = -0.482 \qquad B^1 = -0.232$$

La sustitución de éstos en la ecuación (3.48) con $\omega = 0.253$ proporciona los siguientes resultados

$$\frac{BP_c}{RT_c} = -0.482 + (0.253)(-0.232) = -0.541$$

Y

$$B = \frac{-0.541RT_c}{P_c} = \frac{-(0.541)(83.14)(405.7)}{112.8} = -161.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Si se resuelve la ecuación (3.31) para *P*, entonces se obtiene lo siguiente

$$P = \frac{RT}{V-B} = \frac{(83.14)(338.15)}{1021.2 + 161.8} = 23.76 \text{ bar}$$

En este caso no es necesario hallar una solución iterativa, ya que *B* no depende de la presión. El valor de *P* calculado corresponde a una presión reducida de $P_r = 23.76/112.8 = 0.211$ y la figura 3.15 confirma que el empleo de la correlación generalizada del coeficiente virial es apropiado.

Los datos experimentales indican que la presión es de 23.82 bar para las condiciones dadas. En consecuencia, la ecuación del gas ideal da una respuesta que es casi 15 por ciento mayor, mientras que los otros dos métodos proporcionan respuestas que tienen un acuerdo sustancial con los datos experimentales, aun cuando el amoniaco sea una molécula polar.



3.7 Correlaciones generalizadas para líquidos

Aunque los volúmenes molares de los líquidos pueden calcularse por medio de ecuaciones cúbicas de estado generalizadas, a menudo los resultados no son muy exactos. Sin embargo, la correlación de Lee/Kesler resulta igual de apropiada tanto para líquidos como para gases. La figura 3.14 ilustra curvas para las dos fases, y los valores de las tablas E.l a E.4 abarcan a ambas. Sin embargo, nótese de nuevo que esta correlación es más adecuada para fluidos no polares y ligeramente polares.

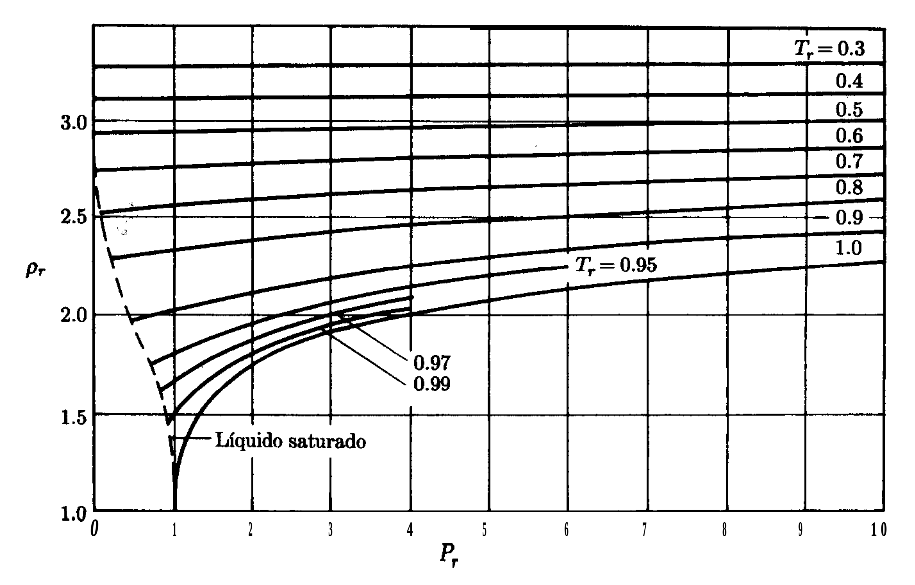


Figura 3.16: Correlación generalizada de densidad para líquidos.

Por otra parte, existen ecuaciones generalizadas para la estimación de volúmenes molares de líquidos ***saturados.*** La ecuación más simple, propuesta por **Rackett,**[9] es un ejemplo:

$$V^{\text{sat}} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} \tag{3.52}$$

Los únicos datos necesarios son las constantes críticas, las cuales aparecen en el apéndice B. Lo usual es obtener resultados con una exactitud de uno o dos por ciento.

Lydersen, Greenkorn y Hougen[10] desarrollaron un método general para la estimación del volumen de los líquidos con base en el principio de estados correspondientes. Este método se aplica a los líquidos del mismo modo en que la correlación del factor de compresibilidad de dos parámetros se aplica a los gases, pero se basa en una correlación de la densidad reducida como una función de la temperatura y presión reducidas. La densidad reducida está definida como

$$\rho_r \equiv \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V} \tag{3.53}$$

donde ρ_c es la densidad en el punto crítico. La figura 3.16 muestra esta correlación generalizada. Esta figura puede emplearse de manera directa con la ecuación (3.53)

[9]H. G. Rackett, *J. Chem. Eng. Data,* vol. 15, pp. 514-517, 1970; para un repaso de ecuaciones disponibles véase también C. F. Spencer y S. B. Adler, *ibid.*, vol. 23, pp. 82-89, 1978.

[10]A. L. Lydersen, R. A. Greenkorn y O. A. Hougen, "Generalized Thermodynamic Properties of Pure Liquids", *Univ. Wisconsin, Eng. Expt. Sta. Rept.* 4, 1995.

para determinar los volúmenes de los líquidos si se conoce el valor del volumen crítico. Un procedimiento mejor es hacer uso de un volumen líquido conocido (estado 1) y emplear la identidad

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_{r_1}}{\rho_{r_2}} \tag{3.54}$$

donde V_2 = volumen requerido
V_1 = volumen conocido
ρ_{r1}, ρ_{r2} = densidades reducidas obtenidas de la figura 3.16

Este método da buenos resultados y requiere únicamente el dato experimental que está usualmente disponible. La figura 3.16 indica que en la proximidad del punto crítico, la temperatura y la presión tienen efectos más marcados sobre la densidad del líquido.

Daubert y colaboradores[11] han dado correlaciones para las densidades molares como funciones de la temperatura para muchos líquidos puros.

Ejemplo 3.11 Bara el amoniaco a 310 K, estime la densidad del

a) Líquido saturado.

b) Líquido a 100 bar.

SOLUCIÓN a) Se aplica la ecuación de Rackett a la temperatura reducida,

$$T_r = \frac{310}{405.7} = 0.7641$$

Con V_c = 72.47 y Z_c = 0.242 (del apéndice B), se tiene

$$V^{sat} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} = (72.47)(0.242)^{(0.2359)^{0.2857}} = 28.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Este valor es comparable con el experimental, que es de 2 9.14 cm^3 mol^{-1}, y tiene un error de 2.7 por ciento.

b) Las condiciones reducidas son

$$T_r = 0.764 \qquad P_r = \frac{100}{112.8} = 0.887$$

De la figura 3.16, se tiene que ρ_r = 2.38. Al sustituir este valor junto con V_c en la ecuación (3.53), se tiene

[11] T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul y C. C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pum Chemicals: Data Compilation*, Taylor & Francis, Bristol, PA, existente, 1995.

$$V = \frac{V_c}{\rho_r} = \frac{72.47}{2.38} = 30.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Al comparar este resultado con el valor experimental, 28.6 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, se observa que éste tiene un error de 6.5 por ciento.

Si se comienza con el valor experimental de 29.14 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para el líquido saturado a 310 K, entonces puede emplearse la ecuación (3.54). Para el líquido saturado a $T_r = 0.764$, se tiene, de la figura 3.16, que $\rho_{r1} = 2.34$. Después de sustituir los valores conocidos en la ecuación (3.54) se tiene que

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_{r_1}}{\rho_{r_2}} = (29.14)\left(\frac{2.34}{2.38}\right) = 28.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Este resultado está esencialmente de acuerdo con el valor experimental.

La aplicación directa de la correlación de Lee/Kesler, con los valores de Z^0 y Z^1 interpolados a partir de las tablas E.l y E.2, conduce al valor de 33.87 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, el cual tiene un error significativo, sin lugar a dudas debido a la naturaleza altamente polar del amoniaco.

3.8 Teoría molecular de fluidos

La termodinámica clásica es una ciencia deductiva, en la que las características generales del comportamiento de un sistema macroscópico se obtienen a partir de unas cuantas leyes y postulados. Sin embargo, la aplicación práctica de la termodinámica requiere valores para las propiedades de las especies químicas y sus mezclas. Éstas pueden presentarse ya sea como datos numéricos (por ejemplo, las tablas de vapor de agua) o como ecuaciones de correlación (por ejemplo, la ecuación de estado *PVT* y las expresiones para la dependencia de las capacidades caloríficas del gas ideal en función de la temperatura).

La fuente usual de valores para las propiedades es el experimento. Por ejemplo, la ecuación de estado del gas ideal evolucionó como una proposición sobre el comportamiento volumétrico observado de los gases a presiones bajas. De manera similar, la regla del pulgar que afirma que $C_P \approx 29$ J $\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para los gases diatómicos a temperaturas normales, está basada en evidencia experimental. Sin embargo, los experimentos macroscópicos no proporcionan ningún conocimiento sobre por qué las sustancias exhiben los valores observados de las propiedades. La base para este conocimiento es un punto de vista microscópico de la materia.

Un dogma central de la física moderna es que la materia *es corpuscular*. La búsqueda de las partículas más elementales sigue avanzando, pero para los fines de la ingeniería puede adoptarse la siguiente imagen: la materia ordinaria está formada por moléculas, las moléculas constan de átomos y los átomos están formados por un núcleo de partículas con carga positiva (que comprende los neutrones y protones), rodeado por electrones cargados negativamente. Los átomos y las

moléculas que tienen el mismo número de protones y electrones no tienen carga neta y son neutros.

Las moléculas son pequeñas y ligeras: sus dimensiones lineales típicas son de 10^{-10} a 10^{-8} m, mientras que sus masas son del orden de 10^{-27} a 10^{-25} kg. De aquí que el número de moléculas en un sistema macroscópico sea enorme. Por ejemplo, un mol de materia contiene 6.022×10^{23} moléculas (número de Avogadro). Debido a estas características -tamaño pequeño, poco peso y abundancia numérica— la descripción apropiada del comportamiento a nivel molecular y su extrapolación a una escala macroscópica requiere de los métodos de la mecánica cuántica y de la mecánica estadística. En esta sección no se tratan estos temas. En lugar de hacerlo, se presenta material útil para relacionar los conceptos moleculares con las propiedades termodinámicas observadas.

Fuerzas intermoleculares y la función del potencial de par

En la sección 3.3 se mencionó que aunque un gas ideal está caracterizado por la ausencia de interacciones moleculares, éste tiene cierta energía interna. Esta energía se encuentra asociada con las moléculas individuales y es resultado de su movimiento. Los gases y otros fluidos reales están formados por moléculas que no sólo tienen la energía de ellas, sino que también comparten energía entre ellas debido a las fuerzas intermoleculares. Esta *energía potencial intermolecular* está asociada con *agregados* de moléculas y es la forma de energía que refleja la existencia de tales fuerzas. Es un hecho bien establecido que dos moléculas se atraen entre sí cuando están muy alejadas, y que se repelen cuando están próximas entre sí. Las fuerzas intermoleculares, de origen electromagnético, representan interacciones entre las distribuciones de carga de las moléculas vecinas.

La figura 3.17 es un bosquejo de la energía potencial intermolecular $\mathcal{U}$ para un par aislado de moléculas neutras con simetría esférica, para las que $\mathcal{U}$ depende sólo de la distancia entre los centros de las moléculas, es decir, de la separación intermolecular r. (De manera más general, $\mathcal{U}$ es también una función de la orientación relativa de las dos moléculas.) La *fuerza intermolecular F* es proporcional a la derivada de $\mathcal{U}$ con respecto a r:

$$F(r) = -\frac{d\mathcal{U}(r)}{dr}$$

Por convención, una F positiva representa una repulsión intermolecular y una F negativa una atracción intermolecular. De aquí que (véase figura 3.17) las moléculas se repelen entre sí cuando la separación entre ellas es pequeña y se atraen cuando la separación es mediana o grande.

Una expresión algebraica para la *función del potencial de par* $\mathcal{U}$ es una de las herramientas del quehacer del científico o ingeniero molecular. Los métodos de la mecánica estadística proporcionan una relación entre ésta y las propiedades termodinámicas y de transporte. En la figura 3.17 se muestran valores específicos para $\mathcal{U}$ y r que es probable que aparezcan en una función del potencial de par como parámetros que dependen de la especie química.

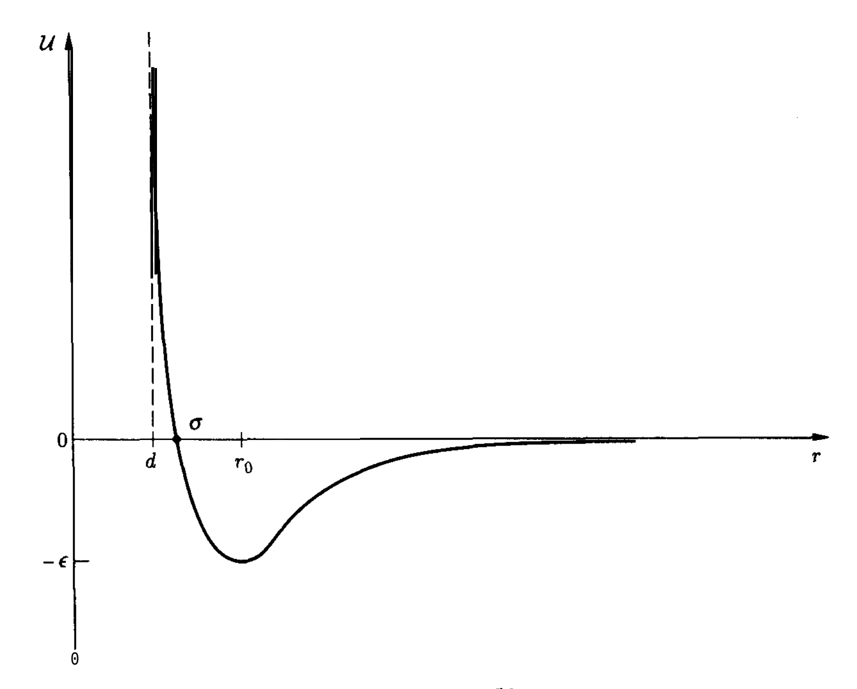


Figura 3.17: Energía potencial intermolecular $\mathcal{U}$ para un par de moléculas sin estructura y neutras. (La figura no está a escala.)

El ***diámetro internuclear d*** es una medida de la separación centro-centro para la que $\mathcal{U}$, y de aquí que también F, se vuelve infinita. Este diámetro no está sujeto a una determinación precisa, pero tiene el papel de parámetro de modelado en algunas expresiones para $\mathcal{U}$. El ***diámetro de*** colisión σ se define como la separación para la cual $\mathcal{U} = 0$. La ***separación de equilibrio*** r_0 es la separación para la que $\mathcal{U}$ alcanza su valor mínimo de $-\epsilon$. En $r = r_0$, la fuerza neta intermolecular es cero. La cantidad ϵ recibe el nombre de ***profundidad de pozo.*** Para una clase particular de especies químicas (por ejemplo, los gases nobles o los alcanos cíclicos), cada una de estas cantidades especiales aumenta con el incremento en el tamaño molecular. Los típicos intervalos de valores para uy ϵ son $\sigma \approx 3$ a 8 X 10^{-10} m y $\epsilon \approx 0.1$ a 1.0 X 10^{-20} J. Lo común es que r_0 sea aproximadamente de 10 a 15 por ciento mayor que σ.

Se han propuesto varias expresiones para $\mathcal{U}$.[12] Todas son esencialmente empíricas, aunque sus formas funcionales a menudo tienen cierta base teórica. La más utilizada es la ***función del potencial de par de Lennard-Jones*** (LJ) *12/6*:

$$\mathcal{U}(\mathrm{LJ}) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (3.55)$$

[12]Para una compilación de expresiones para $\mathcal{U}$ véase G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith y W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Apéndice 1, Clarendon Press, Oxford, 1981.

Tabla 3.1: Energía potencial **bimolecular** como función de la **separación** para **el** potencial de **Lennard/Jones 12/6.**

r/σ	$\mathcal{U}/\epsilon$
0.0000	∞
0.6279	1 000
0.7521	100
0.8797	10
0.9691	1
1.0000	0
1.0267	-0.5
1.1225	-1
1.8413	-0.1
2.7133	-0.01
3.9841	-0.001
∞	0

La ecuación (3.55) proporciona representaciones semicuantitativas de las propiedades termodinámicas y de transporte para sustancias no polares que tienen una estructura molecular relativamente simple. En la ecuación (3.55) se supone que el término r^{-12} representa repulsiones bimoleculares y el término r^{-6} atracciones bimoleculares. Aunque el término de atracción tiene una justificación teórica importante, la dependencia r^{-12} para las repulsiones se escoge de esta manera por conveniencia matemática. La tabla 3.1 muestra algunos de los valores de la energía potencial adimensional $\mathcal{U}/\epsilon$ como una función de la separación adimensional r/σ, tal como lo indica la ecuación (3.55). Es evidente que los efectos de las fuerzas intermoleculares son significativos sólo sobre un intervalo modesto de separaciones. Si bien estas fuerzas tienen efecto sobre un intervalo infinito (Uy F tienden a cero sólo en el límite a medida que $r \rightarrow \infty$), tanto $\mathcal{U}$ como F para pares moleculares neutrales son numéricamente despreciables para separaciones mayores que aproximadamente 10 diámetros moleculares.

Contribuciones a la energía potencial intermolecular[13]

Ahora se considerarán de manera breve losorígenes de las fuerzas intermoleculares. En este caso, el concepto esencial ***es*** que ***una molécula es una distribución de cargas:*** una colección de núcleos cargados positivamente, rodeados por una nube de electrones cargados negativamente. Por tanto, las repulsiones intermoleculares para separaciones suficientemente pequeñas son resultado del traslapamiento de las nubes de electrones de las moléculas que interactúan entre sí, dando con ello ori-

[13]Un estudio extenso de estas contribuciones $\mathcal{U}(r)$ está dado por J. 0. Hirschfelder, C. F! Curtiss y R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, **pp.** 25-30, 209, 983-1020, John Wiley and Sons, Nueva York, 1954.

gen a una repulsión coulómbica. Para separaciones aún más pequeñas, las núcleos cargados positivamente se "ven" unos a otros, promoviendo de nuevo la repulsión.

Los orígenes de las atracciones intermoleculares son menos obvios. En este caso existen varios mecanismos que contribuyen a su aparición. Primero, considérese la interacción electrostática de dos distribuciones de carga rígidas ***A*** y ***B.*** De acuerdo con la ley de Coulomb, la energía potencial electrostática de interacción $\mathcal{U}$(el) es

$$\mathcal{U}(\text{el}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_i^A\sum_j^B \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (3.56)$$

En esta expresión q_i es la carga de la distribución A, q_j es la carga de la distribución ***B*** y r_{ij} es la separación entre las cargas q_i y q_j. La cantidad ϵ_0 ***es*** la *permitividad* ***eléctrica del*** vacio, una constante[14] física igual a 8.85419 x 10^{-12} C V^{-1} m^{-1}. (La unidad de carga eléctrica es el coulomb C y la unidad de diferencia de potencial eléctrico es el volt V.) Las sumas se toman sobre todas las cargas contenidas en las distribuciones.

La ecuación (3.56) es exacta, pero aparece un problema para utilizarla tal y como está. La aplicación de ella se facilita cuando la separación de carga r_{ij} se remplaza por la separación del centro de masa r de las dos distribuciones. Esto se hace con técnicas de desarrollo en serie; el resultado se escribe en forma simbólica como

$$\mathcal{U}(\text{el}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{\beta_1}{r} + \frac{\beta_2}{r^2} + \frac{\beta_3}{r^3} + \cdots\right)$$

Los coeficientes β_1, β_2, β_3,. . . dependen de los detalles de las distribuciones de carga, así como de la orientación relativa de éstas. Para moléculas neutras, los coeficientes β_1 y β_2 son cero. Puesto que el término β_3/r^3 involucra la orientación de las distribuciones, las cuales cambian de manera continua, es necesario promediar todas las orientaciones. Existe un procedimiento de obtención de promedio estadístico ("obtención de promedio de Boltzmann") que cuando se aplica al término β_3/r^3, proporciona la siguiente expresión aproximada para la $\mathcal{U}$(el) de dos distribuciones rígidas de carga neutra:[15]

$$\mathcal{U}(\text{el}) = -\frac{2}{3}\frac{\mu_A^2\mu_B^2}{kT(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \qquad (3.57)$$

[14] Esta constante no tiene relación alguna con la profundidad de pozo ϵ de la figura 3.17.

[15] Este resultado solamente es válido para momentos de dipolo modestos. Para una discusión véase T. M. Reed y K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*, sec. 5-7, McGraw-Hill, Nueva York, 1973.

La cantidad k **es** la ***constante de Boltzmann***, igual a 1.381 $\times 10^{-23}$ J K^{-1}; μ_A y μ_B son los ***momentos de dipolo*** permanente de las distribuciones de carga ***A y B*** asociados con las moléculas. Esta contribución a la función del potencial de par es cero sólo cuando uno de los momentos de dipolo permanente es cero.

El procedimiento de obtención de promedio que conduce a la ecuación (3.57) produce varios resultados importantes:

1. Aun cuando las distribuciones son eléctricamente neutras, existe una ***atracción*** neta entre ellas.
2. La dependencia original de r^{-3} de $\mathcal{U}$(el) se convierte, al promediar, en una dependencia de r^{-6}.
3. Tal como está dado por la ecuación (3.57), el valor de $\mathcal{U}$(el) depende de T^{-1}. De aquí que la magnitud de la interacción del dipolo permanente disminuye al aumentar la temperatura.

La ecuación (3.57) es el ejemplo más sencillo de un potencial electrostático directo para dos moléculas neutras; en este caso, el momento de dipolo aparece como una propiedad física importante. Los momentos de dipolo son medidas de la separación neta de carga en el interior de una molécula. Para una distribución de carga neutra con simetría esférica (por ejemplo, un átomo íle argón), μ es cero. Para una molécula donde la carga $+|q|$ está separada de la carga $-|q|$ por una distancia 1, el momento de dipolo es

$$\mu = |q|l$$

En esta expresión μ tiene dimensiones de carga X longitud y su unidad SI es el coulomb (C) . metro (m) . Sin embargo, los valores usualmente se clan a conocer en ***debyes*** (D); 1 D = 3.3357 X 10^{-30} C . m. Una molécula que tiene un momento de dipolo distinto de cero recibe el nombre de ***polar.*** El agua (μ = 1.9 D), la acetona (μ = 2.9 D) y el acetonitrilo (μ = 4.0 D) son moléculas fuertemente polares. El monóxido de carbono (μ = 0.1 D), el propileno (μ = 0.4 D) ye1 tolueno (μ = 0.4 D) son ligeramente polares. El dióxido de carbono, el neón, el nitrógeno y el n-octano son no polares (μ = 0).

Los momentos de dipolo estudiados hasta ahora son ***permanentes,*** es decir, propiedades intrínsecas de una molécula. También es posible ***inducir*** una separación neta de carga en cualquier molécula mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. El ***momento de dipolo inducido,*** μ(ind), creado de esta manera es aproximadamente proporcional ala intensidad del campo aplicado. Por tanto, para una molécula ***A,***

$$\mu_A(\text{ind}) = \alpha_A E$$

donde ***E*** es la intensidad del campo aplicado ***y*** α_A ***es*** la ***polarizabilidad de A.*** Si la fuente del campo eléctrico es un dipolo permanente de una molécula vecina ***B,*** entonces la contribución a $\mathcal{U}$ de una interacción dipolo permanente/dipolo inducido es

$$\mathcal{U} = -\frac{\mu_B^2 \alpha_A}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6}$$

Si las moléculas *A* y *B* son polares (μ_A y $\mu_B \neq 0$), entonces la expresión completa para la energía potencial de inducción $\mathcal{U}$(ind) es[16]

$$\mathcal{U}(\text{ind}) = -\frac{(\mu_A^2 \alpha_B + \mu_B^2 \alpha_A)}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \tag{3.58}$$

La polarizabilidad α, al igual que el momento de dipolo permanente μ, es una propiedad intrínseca de una molécula. Las unidades SI de α son C m^2 V^{-1}, pero lo usual es dar a conocer los valores para la cantidad $\hat{\alpha} \equiv \alpha/4\pi\epsilon_0$ en cm^3. Las unidades volumétricas para $\hat{\alpha}$ sugieren una conexión posible entre la polarizabilidad y el volumen molecular. Lo común es que $\hat{\alpha}$ aumente con el volumen molecular: a grandes rasgos, $\hat{\alpha} \approx 0.05\sigma^3$, donde σ es el diámetro de colisión molecular. De aquí que $\hat{\alpha}$ normalmente se encuentre entre 1 y 25 X 10^{-24} cm^3.

Hasta el momento se han presentado dos tipos de dipolos (y momentos de dipolo): ***permanente* e *inducido.*** Los dos pueden racionalizarse y estudiarse con los métodos de la electrostática clásica, y ambos producen una contribución para $\mathcal{U}$ proporcional a r^{-6}. Existe una tercera clase de dipolo, el ***dipolo instantáneo*** cuyo cálculo requiere de los métodos de la mecánica cuántica. Sin embargo, su existencia puede racionalizarse sobre bases semiclásicas. Si se concibe una molécula *A* como un núcleo que con electrones girando a su alrededor (esto es, en *movimiento*), entonces es posible imaginar que la toma de una instantánea mostrará una separación neta instantánea pero temporal de la carga molecular. Esto queda manifestado como un dipolo instantáneo, el cual induce un dipolo en la molécula adyacente *B*. La interacción de los dipolos da como resultado una ***fuerza de dispersión*** intermolecular, con el correspondiente potencial de dispersión $\mathcal{U}$(disp) dado, para separaciones grandes, por

$$\mathcal{U}(\text{disp}) = -\frac{3}{2}\left(\frac{I_A I_B}{I_A + I_B}\right)\frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{3.59}$$

En esta expresión, *I* es el ***primer potencial de ionización,*** que es la energía requerida para quitar un electrón de una molécula neutra. La magnitud común de *I* se encuentra entre 1 y 4×10^{-18} J. Todas las moléculas tienen potenciales de ionización y polarizabilidades distintos de cero; de aquí que todos los pares de moléculas experimenten una interacción dispersiva.

El potencial de dispersión $\mathcal{U}$(disp) , al igual que $\mathcal{U}$(el) y $\mathcal{U}$(ind), varía como una función de r^{-6}. Cuando las moléculas *A* y *B* son de la misma clase pueden tomarse estos tres resultados especiales como justificación del término de atrac-

[16]Véase Reed y Gubbins, op. *cit.*

ción en r^{-6} que aparece en las funciones empíricas de potencial intermolecular, tal como el potencial de Lennard- Jones 12/6, ecuación (3.55). Para moléculas idénticas A y B, $\mu_A = \mu_B = \mu$, y las ecuaciones (3.57), (3.58) y (3.59) producen las expresiones

$$\mathcal{U}(\text{el}) = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{3.60}$$

$$\mathcal{U}(\text{ind}) = -\frac{2\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{3.61}$$

$$\mathcal{U}(\text{disp}) = -\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{3.62}$$

Estas ecuaciones pueden emplearse para estimar las contribuciones de las fuerzas electrostáticas directas, de inducción y de dispersión al potencial intermolecular para pares de moléculas idénticas. Por tanto, si se escribe

$$\mathcal{U}(\text{largo alcance}) = -\frac{C_6}{r^6}$$

entonces

$$C_6 = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}\left(\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}\alpha^2 I\right) \tag{3.63}$$

La cantidad C_6 es una medida de la intensidad de las atracciones intermoleculares dc gran alcance. Las contribuciones fraccionarias de los tres mecanismos a las fuerzas de gran alcance son

$$f(\text{el}) = \mathcal{U}(\text{el}) \,/\, \Sigma$$

$$f(\text{ind}) = \mathcal{U}(\text{ind}) \,/\, \Sigma$$

$$f(\text{disp}) = \mathcal{U}(\text{disp}) \,/\, \Sigma$$

donde

$$\Sigma \equiv \mathcal{U}(\text{el}) + \mathcal{U}(\text{ind}) + \mathcal{U}(\text{disp})$$

donde las $\mathcal{U}$ están dadas por las ecuaciones (3.60), (3.61) y (3.62).

Los valores de C_6 calculados con la ecuación (3.63) y las contribuciones fraccionarias hechas a $\mathcal{U}$ por las interacciones electrostáticas, de inducción y de dispersión están resumidas en la tabla 3.2 para 15 sustancias polares, ilustrando con ello los conceptos desarrollados hasta el momento. También aparecen los valores de μ, $\hat{\alpha}$ e I para cada especie y, en la última columna, el cociente de las contribuciones electrostática directa y de dispersión:

$$\frac{f(\text{el})}{f(\text{disp})} = \frac{\mathcal{U}(\text{el})}{\mathcal{U}(\text{disp})} = \frac{8}{9}\frac{\mu^4}{\alpha^2 IkT}$$

El cociente adimensional $f(\text{el})/f(\text{disp})$ es una medida de la polaridad efectiva de una especie. Nótese lo siguiente:

1. En todos los casos, la ***magnitud*** de la interacción de dispersión es importante, incluso si $f(\text{disp})$ es pequeña. Este tipo de interacciones rara vez pueden ignorarse.
2. La contribución fraccionaria $f(\text{ind})$ de las interacciones por inducción es en general pequeña y nunca mayor de 7 por ciento.
3. Las contribuciones de los dipolos permanentes a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, a través de $\mathcal{U}(\text{el})$ y $\mathcal{U}(\text{ind})$, son pequeñas (menores a 5 por ciento del total) para valores de μ menores de 1 D. De aquí que sustancias tales como el propileno (C_3H_6) y el tolueno ($C_6H_5CH_3$) sean comúnmente clasificadas como no polares, aun cuando tienen momentos dipolares significativos.

3.9 Segundo coeficiente virial a partir de funciones de potencial

El volumen molar de un fluido está determinado por el comportamiento de sus moléculas constituyentes y, por tanto, se encuentra influido por las fuerzas que actúan entre ellas. Es posible suponer, por ejemplo, que un gas se vuelve más denso a medida que las fuerzas de atracción entre moléculas son cada vez más fuertes. El punto de referencia es un gas ideal, para el que las fuerzas intermoleculares son cero. Por tanto, la naturaleza e intensidad de las fuerzas intermoleculares en un gas real determinan el alejamiento de su volumen molar del que tiene un gas ideal.

En la ecuación virial dada por la ecuación (3.11), el primer término del miembro derecho es uno, y por sí mismo proporciona el valor de Z para un gas ideal. Los demás términos proporcionan correcciones al valor del gas ideal, y de todos ellos el más importante es B/V. Al igual que el término de interacción de dos cuerpos, es evidente que éste se encuentra relacionado con la función del potencial de par estudiada en la sección anterior. Para campos de fuerza intermolecular con simetría esférica, la mecánica estadística proporciona una expresión exacta que relaciona el segundo coeficiente virial B con la función del potencial de par $\mathcal{U}(r)$:[17]

[17] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, p. 228, Harper and Row, Nueva York, 1976.

Tabla 3.2: Atracciones de largo alcance para moléculas polares a 298 K.

Compuesto	μ/D	$\hat{\alpha}/10^{-24}$ cm^3	$I/10^{-18}$ J	$C_6/10^{-78}$ J m^6	f(el)	f(ind)	f(disp)	f(el)/f(disp)
CO	0.1	2.0	2.2	6.6	2.45×10^{-5}	0.001	0.999	2.45×10^{-5}
C_3H_6	0.4	6.0	1.6	43.4	9.55×10^{-4}	0.004	0.995	9.60×10^{-4}
$C_6H_5CH_3$	0.4	12.3	1.4	159.3	2.60×10^{-4}	0.003	0.997	2.61×10^{-4}
HI	0.5	5.5	1.7	38.9	0.003	0.007	0.990	0.0026
HBr	0.8	3.6	1.9	19.6	0.034	0.024	0.942	0.0359
$CHCl_3$	1.0	9.0	1.8	112.8	0.014	0.016	0.970	0.0148
HCl	1.1	2.6	2.1	13.7	0.174	0.046	0.780	0.223
$(C_2H_5)_2O$	1.2	8.7	1.5	91.0	0.037	0.028	0.935	0.0394
NH_3	1.5	2.4	1.6	16.2	0.506	0.067	0.427	1.19
HF	1.9	0.8	2.5	22.9	0.922	0.025	0.052	17.6
H_2O	1.9	1.5	2.0	25.6	0.826	0.042	0.132	6.26
C_5H_5N	2.5	9.4	1.5	174.4	0.363	0.067	0.570	0.637
$(CH_3)_2CO$	2.9	6.4	1.6	174.5	0.656	0.062	0.282	2.33
HCN	3.2	2.6	2.2	186.3	0.912	0.029	0.059	15.2
CH_3CN	4.0	4.5	2.0	459.5	0.903	0.031	0.066	13.7

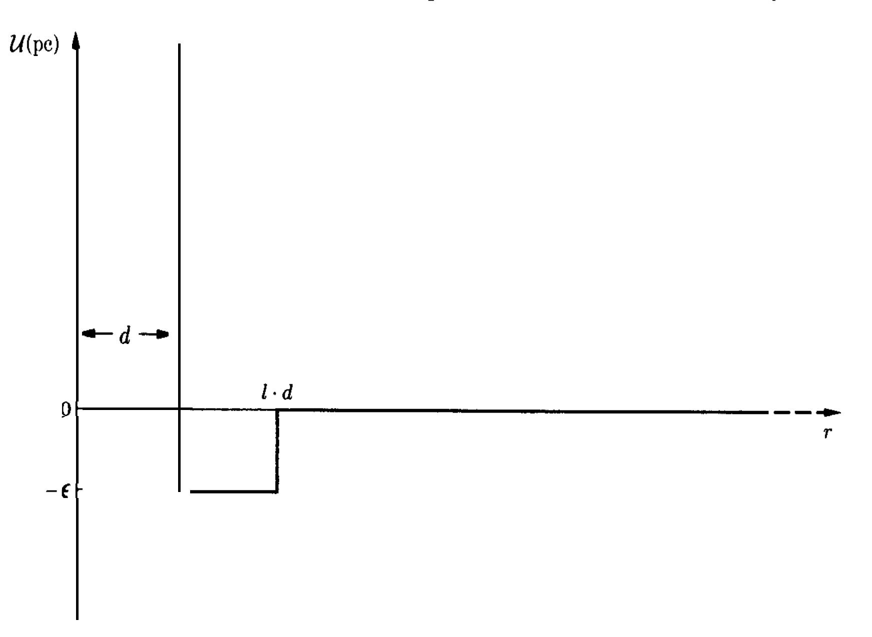


Figura 3.18: Potencial de pozo cuadrado $\mathcal{U}$(pc) para un par de moléculas.

$$B = -2\pi N_A \int_0^{\infty} \left(e^{-u(r)/kT} - 1\right) r^2 dr \tag{3.64}$$

La cantidad N_A es el número de Avogadro, ***yk*** $= R/N_A$ es la constante de Boltzmann. Por hipótesis, $\mathcal{U}(r)$ depende sólo de la separación intermolecular r entre pares de moléculas. Dada una expresión para la función del potencial de par U(r), la determinación de ***B(T)*** se hace evaluando la integral de la ecuación (3.64). Para funciones de potencial realistas (véase figura 3.17), la integración debe hacerse, en general, de manera numérica o mediante el empleo de técnicas de series. Sin embargo, para las funciones de potencial *rectilíneas* -aquellas en las que U(r) está definido por una colección de segmentos de línea rectos- pueden obtenerse expresiones analíticas para ***B(T)*** en forma cerrada.

La función de potencial rectilínea realista más sencilla ***es*** el ***potencial de pozo cuadrado*** $\mathcal{U}$(pc), la cual se muestra en la figura 3.18. Esta función consta de cuatro segmentos, los cuales producen las siguientes contribuciones por tramos a $\mathcal{U}$:

$$\left.\begin{array}{lll} \mathcal{U}(\text{pc}) = \infty & \text{para} & r \le d \\ \mathcal{U}(\text{pc}) = -\epsilon & \text{para} & d \le r \le l \cdot d \\ \mathcal{U}(\text{pc}) = 0 & \text{para} & l \cdot d \le r \end{array}\right\} \tag{3.65}$$

En este caso $d = \sigma$, con lo que los diámetros entre núcleos y de colisión son los mismos; ϵ es la profundidad del pozo y l es una constante que define el ancho del pozo. La comparación de las figuras 3.18 y 3.17 muestra que $\mathcal{U}$(pc) imita muchas de las características de la energía potencial intermolecular "verdadera", para la

cual las repulsiones prevalecen para separaciones suficientemente pequeñas, mientras que las atracciones dominan para separaciones intermedias. Para separaciones suficientemente grandes, $\mathcal{U}$ se vuelve despreciable.

Con $\mathcal{U}$ dada por la ecuación (3.65), la evaluación de B con la ecuación (3.64) es un ejercicio directo de integración. El resultado es

$$B(\mathrm{pc}) = \frac{2}{3}\pi N_A d^3\left[1 - (l^3 - 1)\left(e^{\epsilon/kT} - 1\right)\right] \tag{3.66}$$

donde el primer término dentro de los paréntesis rectangulares (esto es, 1) proviene de la parte repulsiva del potencial, mientras que los demás provienen de la parte atractiva. Por consiguiente, la ecuación (3.66) proporciona el siguiente conocimiento sobre el comportamiento del segundo coeficiente virial:

1. El signo y magnitud de B están determinados por las contribuciones relativas de las atracciones y repulsiones.
2. A bajas temperaturas, dominan las atracciones produciendo valores negativos de B. Entre más fuertes sean las atracciones (lo que está determinado por las magnitudes de ϵ y l), más negativo es B a T fija.
3. A temperaturas altas, dominan las repulsiones produciendo valores positivos de B. En el límite (hipotético) de temperatura infinita, B tiende al valor

$$\lim_{T \to \infty} B(\mathrm{pc}) = \frac{2}{3}\pi N_A d^3 = 4v_m$$

donde v_m es el volumen molecular molar, esto es, el volumen ocupado por un mol de esferas rígidas de diámetro d.

4. A la ***temperatura de Boyle*** T_B, las contribuciones de las atracciones quedan equilibradas exactamente con las de las repulsiones, por lo que B *es* cero. Para el potencial de pozo cuadrado, de acuerdo con la ecuación (3.66),

$$T_B(\mathrm{pc}) = \frac{\epsilon/k}{\ln\left(\dfrac{l^3}{l^3 - 1}\right)}$$

De aquí que entre más fuertes sean las atracciones, mayor resulta ser la temperatura de Boyle.

Aunque la ecuación (3.66) está basada en una función de potencial intermolecular que en detalle es poco realista, a menudo ofrece un ajuste excelente de los datos de segundo coeficiente virial. Un ejemplo de esto es el argón, para el cual se tienen datos confiables para B sobre un intervalo grande de temperatura, de cerca de 85 hasta 1 000 K.[18] La correlación de estos datos mediante la ecuación

[18] J. H. Dymond y E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, ***pp. l-10,*** Clarendon Press, Oxford, 1980.

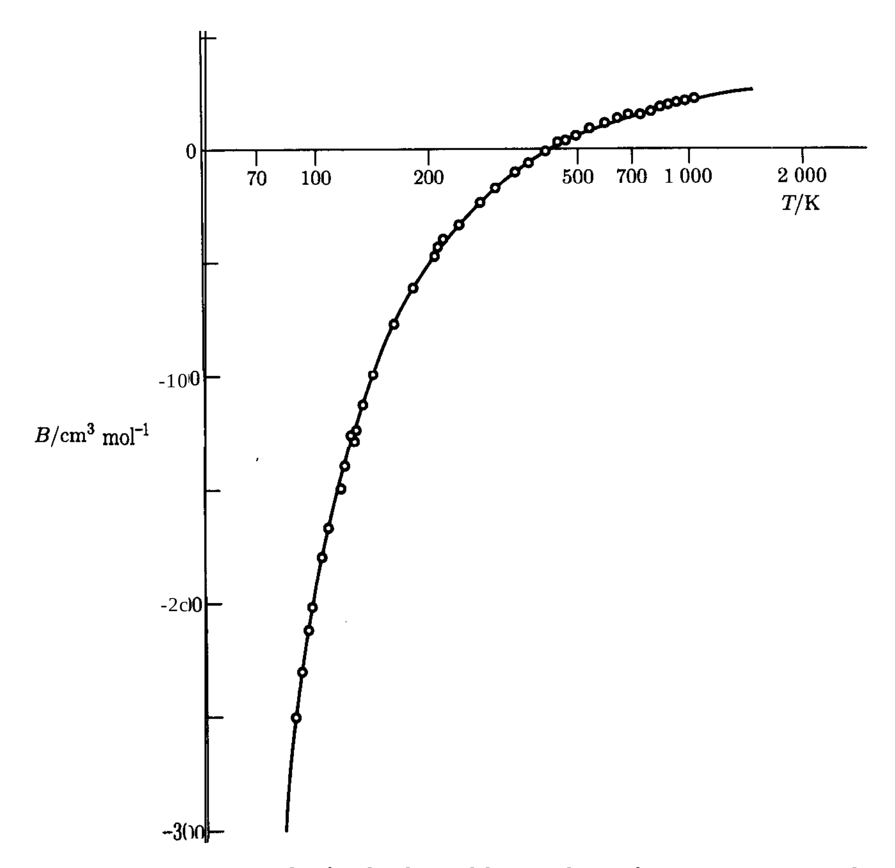


Figura 3.19: Correlación de datos del segundo coeficiente virial para el argón con el potencial de pozo cuadrado. Los círculos indican datos; la curva está dada por la ecuación (3.66).

(3.66) se muestra en la figura 3.19 y resulta de los siguientes valores para los parámetros: ϵ/k = 95.2 K, 1 = 1.69 y d = 3.07 X 10^{-8} cm. Este éxito empírico depende al menos en parte de la disponibilidad de tres parámetros ajustables, y no es más que una validación limitada del potencial de pozo cuadrado. El empleo de este potencial ilustra mediante un cálculo muy sencillo la forma en que el segundo coeficiente virial (y de aquí el volumen del gas) puede estar relacionado con los parámetros moleculares.

Si tales cálculos se llevan a cabo con funciones de potencial más realistas, esto es, de mayor complejidad, también se obtienen valores para los parámetros moleculares. Por ejemplo, se han obtenido para muchos gases los valores de uy ϵ para el potencial de Lennard-Jones [ecuación (3.55)] mediante la regresión de datos volumétricos experimentales.[19] Éstos son una fuente esencial de valores, ya que la teoría no proporciona los medios para su predicción. Sin embargo, debe

[19]Valores para varias funciones de potencial están dados por R.L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, Apéndice 5, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994.

recordarse que las funciones de potencial son ***modelos*** empíricos y, como tales, sólo son meras aproximaciones. La deficiencia de un modelo está reflejada por los valores de los parámetros moleculares obtenidos a partir del modelo, y por tanto deben considerarse como valores eficaces de los mismos. Si se emplean funciones de potencial distintas, entonces se obtienen valores eficaces diferentes.

Puesto que las propiedades de transporte, tales como la viscosidad y la difusividad, también están relacionadas con las mismas funciones de potencial, los datos para las propiedades de transporte, en particular la viscosidad, también se emplean para obtener valores de ϵ y σ. Sin embargo, nótese que cualquier deficiencia en la función de potencial tendrá influencia de muchas maneras en el cálculo de los valores, y es raro que los mismos parámetros moleculares obtenidos de fuentes de datos distintas concuerden.

PROBLEMAS

3.1. Un fluido incompresible está contenido en un cilindro aislado que tiene un pistón sin fricción. ¿Es posible transferir energía al fluido en forma de trabajo? ¿Cuál es el cambio en la energía interna del fluido cuando la presión aumenta de P_1 a P_2?

3.2. Exprese la expansividad del volumen y la compresibilidad isotérmica como funciones de la densidad ρ y sus derivadas parciales. Para el agua a 50°C y 1 bar, $\kappa = 44.18 \times 10^{-6}$ bar^{-1}. ¿A qué presión debe comprimirse ésta a 50°C para que su densidad cambie en un uno por ciento? Suponga que κ es independiente de P.

3.3. Para una isoterma, la ecuación de Tait para líquidos se escribe como

$$V = V_0\left(1 - \frac{AP}{B+P}\right)$$

donde V es el volumen molar o específico, V_0 es el volumen molar hipotético o específico a presión cero y A y B son constantes positivas. Encuentre una expresión para la compresibilidad isotérmica que sea consistente con esta ecuación.

3.4, Para el agua líquida la compresibilidad isotérmica está dada por

$$\kappa = \frac{c}{V(P+b)}$$

donde c y b son funciones únicamente de la temperatura. Si se comprime 1 kg de agua isotérmica y reversiblemente desde 1 hasta 500 bar a 60°C, ¿cuánto trabajo se requiere? A 60°C, $b = 2\,700$ bar y $c = 0.125$ cm^3 g^{-1}.

3.5. Calcule el trabajo reversible realizado al comprimir 1 ft^3 de mercurio a una temperatura constante de 32(°F), desde una presión de 1 (atm) hasta 3 000 (atm). La compresibilidad isotérmica del mercurio a 32(°F) es

$$\kappa = 3.9 \times 10^{-6} - 0.1 \times 10^{-9}P$$

donde las unidades de P son (atm) y las de κ (atm)$^{-1}$.

3.6. Cinco kilogramos de tetracloruro de carbono líquido experimentan un cambio de estado isobárico, mecánicamente reversible, a 1 bar durante el cual la temperatura varía de 0°C a 20°C. Determine ΔV^t, W, Q, ΔH^t y ΔU^t. Suponga que las siguientes propiedades del tetracloruro de carbono líquido a 1 bar y 0°C son independientes de la temperatura: $\beta = 1.2 \times 10^{-3}\ K^{-1}$, $C_P = 0.84$ kJ kg^{-1} K^{-1} y $\rho = 1\ 590$ kg m^{-3}.

3.7. Una sustancia para la que κ es una constante experimenta un proceso isotérmico y mecánicamente reversible del estado inicial (Pr, V_1) al estado final (P_2, V_2), donde V es el volumen molar.

a) A partir de la definición de κ, demuestre que la trayectoria del proceso está descrita por

$$V = A \exp(-\kappa P)$$

donde A depende sólo de T.

b) Determine una expresión exacta que proporcione el trabajo isotérmico hecho sobre un mol de esta sustancia con κ constante.

3.3. Un mol de gas ideal con $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$ se expande de $P_1 = 8$ bar y $T_1 =$ 600 K hasta $P_2 = 1$ bar siguiendo cada una de las trayectorias siguientes:

a) Volumen constante.

b) Temperatura constante.

c) Adiabáticamente.

Suponiendo reversibilidad mecánica, calcule W, Q, ΔU y AH para cada proceso. Haga un bosquejo de cada trayectoria sobre un diagrama PV.

3.9. Un gas ideal, con $C_P = (5/2)R$ y $C_V = (3/2)R$, cambia de $P = 1$ bar y $V_1^t = 12$ m^3 hasta $P_2 = 12$ bar y $V_2^t = 1$ m^3, mediante los siguientes procesos mecánicamente reversibles:

a) Compresión isotérmica.

b) Compresión adiabática seguida por enfriamiento a presión constante.

c) Compresión adiabática seguida por enfriamiento a volumen constante.

d) Calentamiento a volumen constante seguido por enfriamiento a presión constante.

e) Enfriamiento a presión constante seguido por calentamiento a volumen constante.

Calcule Q, W, ΔU^t y AH ^{t} para cada uno de los procesos y dibuje las trayectorias de todos los procesos sobre un diagrama PV.

√ 3.10. Un tanque rígido no conductor con un volumen de 4 m^3 se divide en dos partes no iguales separadas por una membrana delgada. Un lado de la membrana, que representa 1/3 del tanque, contiene gas nitrógeno a 6 bar y 100°C, y el otro lado, que representa 2/3 del tanque, está vacío. La membrana se rompe y el gas llena el tanque.

a) ¿Cuál es la temperatura final del gas? ¿Cuánto trabajo se hizo? El proceso, ¿es reversible?

b) Describa un proceso reversible mediante el cual el gas pueda regresar a su estado inicial. ¿Cuánto trabajo se hace?

Suponga que el nitrógeno es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.11. Un gas ideal, inicialmente a 30°C y 100 kPa, experimenta los siguientes procesos cíclicos en un sistema cerrado:

a) En un proceso mecánicamente reversible, primero una compresión adiabática a 500 kPa, luego un enfriamiento a una presión constante de 500 kPa hasta 30°C y, finalmente, una expansión isotérmica hasta su estado original.

b) El ciclo experimenta los mismos cambios de estado, pero cada etapa es irreversible con una eficiencia del 80 por ciento comparada con la del correspondiente proceso mecánicamente reversible.

Calcule Q, W, ΔU y AH para cada etapa del proceso y para todo el ciclo. Tome $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.12. Un metro cúbico de un gas ideal a 600 K y 1000 kPa se expande hasta alcanzar cinco veces su volumen inicial de la siguiente manera:

a) Por un proceso isotérmico mecánicamente reversible.

b) Por un proceso adiabático mecánicamente reversible.

c) Por un proceso adiabático irreversible en el cual la expansión se hace contra una presión de frenado de 100 kPa.

Para cada caso calcule la temperatura y la presión finales y el trabajo realizado por el gas. C_P = 2 1 J mol^{-1} K^{-1}.

3.13. Un mol de aire, inicialmente a 150°C y 8 bar, experimenta los siguientes cambios mecánicamente reversibles. El gas se expande isotérmicamente a una presión tal que cuando éste se enfría hasta 50°C a volumen constante, la presión final es de 3 bar. Suponga que el aire es un gas ideal para el que $Cp = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$. Calcule W, Q, ΔU y ΔH.

3.14. Un gas ideal fluye en estado estable por un tubo horizontal. No se añade calor y tampoco se hace trabajo en la flecha. El área de sección transversal del tubo cambia con la longitud, lo que hace que la velocidad cambie. Deduzca una ecuación que relacione la temperatura con la velocidad del gas. Si por una sección del tubo circula nitrógeno a 150°C a una velocidad de 2.5 m s^{-1}, ¿cuál es la temperatura en otra sección del tubo donde la velocidad del flujo es de 50 m s^{-1}? $Cp = (7/2)R$.

3.15. Un mol de gas ideal, inicialmente a 30°C y 1 bar, cambia a 130°C y 10 bar mediante tres procesos diferentes mecánicamente reversibles:

- El gas primero se calienta a volumen constante hasta que su temperatura es de 130%; a continuación se comprime isotérmicamente hasta que su presión es de 10 bar.
- El gas primero se calienta a presión constante hasta que su temperatura es de 130°C; después se comprime isotérmicamente hasta 10 bar.
- El gas primero se comprime isotérmicamente hasta 10 bar; luego se calienta a presión constante hasta 130°C.

Calcule Q, W, ΔU y AH en cada caso. Tome $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$. Alternativamente, tome $C_P = (5/2)R$ y $C_V = (3/2)R$.

3.16. Un mol de gas ideal inicialmente a 30°C y 1 bar experimenta los siguientes cambios mecánicamente reversibles. Se comprime isotérmicamente hasta un punto tal que cuando se calienta a volumen constante hasta 120°C su presión final es de 12 bar. Calcule Q, W, ΔU y AH para el proceso. Tome $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.17. Un proceso consta de dos etapas: 1) un mol de aire a T = 800 K y P = 4 bar se enfría a volumen constante hasta T = 350 K. 2) A continuación el aire se calienta a presión constante hasta que su temperatura llega a 800 K. Si este proceso de dos etapas se remplaza por una sola expansión isotérmica del aire desde 800 K y 4 bar hasta una presión final P, ¿cuál es el valor de P que hace que el trabajo de los dos procesos sea el mismo? Suponga reversibilidad mecánica y considere el aire como un gas ideal con $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.18. El siguiente es un esquema para encontrar el volumen interno V_B^t de un cilindro de gas. El cilindro se llena con un gas a baja presión P_1 y se conecta mediante una línea y válvula pequeñas a un tanque de referencia evacuado de volumen conocido V_A^t. La válvula se abre y el gas fluye por la línea hacia el tanque de referencia. Después de que el sistema regresa a su temperatura inicial, un transductor sensible a la presión proporciona un valor para el cambio de presión AP en el cilindro. Determine el volumen del cilindro V_B^t a partir de los siguientes datos:

- $V_A^t = 256$ cm^3.
- $\Delta P/P_1 = -0.0639$.

3.19. Un cilindro horizontal, no conductor y cerrado, contiene un pistón flotante no conductor y sin fricción, el cual divide al cilindro en dos secciones, A y B. Las dos secciones contienen masas iguales de aire, inicialmente con las mismas condiciones, T_1 = 300 K y P_1 = 1 (atm). En la sección A se activa un elemento de calentamiento eléctrico y la temperatura del aire aumenta lentamente: T_A en la sección A debido a la transferencia de calor y T_B en la sección B debido a la compresión adiabática provocada por el movimiento lento del pistón. Considere cl aire como un gas ideal con $C_P = (7/2)R$ y sea n_A el número de moles de aire contenidos en la sección A. Para el proceso descrito, evalúe uno de los siguientes conjuntos de cantidades:

a) T_A, T_B y Q/n_A, si P(final) = 1.25 (atm).

b) T_B, Q/n_A y P(final), si T_A = 425 K.

c) T_A, Q/n_A y P(final), si T_B = 325 K.

d) T_A, T_B y P(final), si Q/n_A = 3 kJ mol^{-1}.

3.20. Deduzca una ecuación para el trabajo hecho por la compresión isotérmica mecánicamente reversible de un mol de gas, desde una presión inicial P_1 hasta una presión final P_2 cuando la ecuación de estado es el desarrollo virial [ecuación (3.10)] truncado en

$$Z = 1 + B'P$$

Compare la expresión resultante con la ecuación que corresponde al gas ideal.

3.21. Muestre cómo reducir las ecuaciones (3.29) y (3.30) a expresiones apropiadas para los cuatro valores particulares de δ que aparecen después de la ecuación (3.30).

3.22. Los coeficientes viriales para el cloruro de metilo a 100°C son

$$B = -242.5 \ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1} \qquad C = 25\ 200\ \text{cm}^6\ \text{mol}^{-2}$$

Calcule el trabajo hecho por la compresión isotérmica y mecánicamente reversible de un mol de cloruro de metilo desde 1 hasta 55 bar a 100°C. Base sus cálculos en las siguientes formas de la ecuación del virial:

a) $$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

b) $$Z = 1 + B'P + C'P^2$$

donde

$$B' = \frac{B}{RT} \qquad y \qquad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

¿Por qué no se obtiene con ambas ecuaciones el mismo resultado?

3.23. Calcule Z y V para el etileno a 25°C y 12 bar con las siguientes ecuaciones:

a) La ecuación del virial truncada [ecuación (3.33)], con los siguientes valores experimentales para los coeficientes viriales:

$$B = -140\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1} \qquad C = 7\ 200\ \text{cm}^6\ \text{mol}^{-2}$$

b) La ecuación virial truncada [ecuación (3.31)], con un valor de B obtenido de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.48)].

c) La ecuación de Redlich/Kwong, con estimaciones de a y b obtenidas mediante las ecuaciones (3.40) y (3.41).

3.24. Calcule Z y V para el etano a 50°C y 15 bar con las siguientes ecuaciones:

a) La ecuación del virial truncada [ecuación (3.33)], con los siguientes valores experimentales para los coeficientes viriales:

$$B = -156.7\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1} \qquad C = 9\ 650\ \text{cm}^6\ \text{mol}^{-2}$$

b) La ecuación virial truncada [ecuación (3.31)], con un valor de B obtenido de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.48)].

c) La ecuación de Redlich/Kwong, con estimaciones de a y b obtenidas por medio de las ecuaciones (3.40) y (3.41).

3.25. Calcule Z y V para el hexafluoruro de azufre a 75°C y 15 bar con las siguientes ecuaciones:

a) La ecuación del virial truncada [ecuación (3.33)], con los siguientes valores experimentales para los coeficientes viriales:

$$B = -194\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1} \qquad C = 15\ 300\ \text{cm}^6\ \text{mol}^{-2}$$

b) La ecuación virial truncada [ecuación (3.31)], con un valor de *B* obtenido de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.48)].

c) La ecuación de Redlich/Kwong, con estimaciones de a y *b* obtenidas mediante las ecuaciones (3.40) y (3.41).

Para el hexafluoruro de azufre, T_c = 318.7 K, P_c = 37.6 bar, V_c = 198 $cm^3 mol^{-1}$ yo = 0.286.

3.2 6. Determine *Z* y *V* para el vapor de agua a 250°C y 1 800 kPa de la siguiente manera:

a) Mediante la ecuación del virial truncada [ecuación (3.33)], con los siguientes valores experimentales para los coeficientes viriales:

$$B = -152.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = -5\,800 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

b) Con la ecuación virial truncada [ecuación (3.3 1)], con un valor de *B* obtenido de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.48)].

c) Mediante las tablas de vapor.

3.27. Con respecto a los desarrollos viriales, ecuaciones (3.10) y (3.1 1), demuestre que

$$B' = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,P=0} \qquad \text{Y} \qquad B = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,\rho=0}$$

donde $\rho \equiv 1/V$.

3.28. Cuando la ecuación (3.11) se trunca, de modo que contenga sólo *cuatro* términos, describe con exactitud los datos volumétricos para el gas metano a 0°C con

$$B = -53.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$C = 2\,620 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$D = 5\,000 \text{ cm}^9 \text{ mol}^{-3}$$

a) A partir de esta información dibuje una gráfica de *Z* contra *P* para el metano a 0°C, desde 0 hasta 200 bar.

b) ¿Para qué presiones las ecuaciones (3.31) y (3.32) proporcionan buenas aproximaciones?

3.29. Calcule el volumen molar del líquido saturado y el volumen molar del vapor saturado con la ecuación de Redlich/Kwong para una de los siguientes sustancias y compare los resultados con los valores encontrados mediante el empleo de las correlaciones generalizadas apropiadas.

a) Propano a 40°C donde P^{sat} = 13.71 bar.

b) Propano a 50°C donde P^{sat} = 17.16 bar.

c) Propano a 60°C donde P^{sat} = 21.22 bar.

d) Propano a 70°C donde P^{sat} = 25.94 bar.

e) n-butano a 100°C donde P^{sat} = 15.41 bar.

f) n-butano a 110°C donde P^{sat} = 18.66 bar.

g) n-butano a 120°C donde P^{sat} = 22.38 bar.

h) n-butano a 130°C donde P^{sat} = 26.59 bar.

i) Isobutano a 90°C donde P^{sat} = 16.54 bar.

j) Isobutano a 100°C donde P^{sat} = 20.03 bar.

k) Isobutano a 110°C donde P^{sat} = 24.01 bar.

l) Isobutano a 120°C donde P^{sat} = 28.53 bar.

m) Cloro a 60°C donde P^{sat} = 18.21 bar.

n) Cloro a 70°C donde P^{sat} = 22.49 bar.

o) Cloro a 80°C donde P^{sat} = 27.43 bar.

p) Cloro a 90°C donde P^{sat} = 33.08 bar.

q) Dióxido de azufre a 80°C donde P^{sat} = 18.66 bar.

r) Dióxido de azufre a 90°C donde P^{sat} = 23.31 bar.

s) Dióxido de azufre a 100°C donde P^{sat} = 28.74 bar.

t) Dióxido de azufre a 110°C donde P^{sat} = 35.01 bar.

3.30. Estime lo siguiente:

a) El volumen ocupado por 18 kg de etileno *a* 55°C *y 35* bar.

b) La masa de etileno contenida en un cilindro de 0.25 m^3 a 50°C y 115 bar.

3.31. Con una buena aproximación, ¿cuál es el volumen molar del vapor de etanol a 480°C y 6 000 kPa? ¿Cómo se compara este resultado con el valor que corresponde a un gas ideal?

3.32. Se utiliza un recipiente de 0.35 m^3 para guardar propano líquido a su presión de vapor. Las consideraciones de seguridad dictan que a una temperatura de 320 K cl líquido no debe ocupar más del 80 por ciento del volumen total del recipiente. Para estas condiciones determine la masa de vapor y la masa de líquido dentro del recipiente. A 320 K la presión de vapor del propano es 16.0 bar.

3.33. Un tanque de 30 m^3 contiene 14 m^3 de n-butano líquido en equilibrio con su vapor a 25°C. Estime la masa del vapor de n-butano contenida en el tanque. La presión de vapor del n-butano a la temperatura dada es 2.43 bar.

3.34. Estime:

a) La masa de etano contenida en un recipiente de 0.15 m^3 a 60°C y 14 000 kPa.

b) La temperatura a la que 40 kg de etano almacenados en un recipiente de 0.15 m^3 ejercen una presión de 20 000 kPa.

3.35. ¿A qué presión debe llenarse un recipiente de 0.15 m^3 a 25°C para guardar en él 40 kg de etileno?

3.36. Si se calientan a 400°C 15 kg de H_2O en un contenedor de 0.4 m^3, ¿qué presión SC generará dentro de él?

3.37. Un recipiente de 0.35 m^3 contiene vapor de etanol a 25°C y 2 200 kPa. Si el recipiente se calienta a 220°C, ¿qué presión se genera dentro de él?

3.38. ¿Cuál es la presión en un contenedor de 0.5 m^3 cuando se carga con 10 kg de dióxido de carbono a 30°C?

3.39. Se permite que un recipiente rígido, lleno a la mitad de su volumen con nitrógeno líquido a su temperatura de ebullición normal, se caliente a 25°C. ¿Qué presión se desarrolla en el recipiente? El volumen molar del nitrógeno líquido a su temperatura de ebullición normal es 34.7 $cm^3\ mol^{-1}$.

3.40. El volumen específico del isobutano líquido a 300 K y 4 bar es 1.824 $cm^3\ g^{-1}$. Estime el volumen específico a 415 K y 75 bar.

3.41. La densidad del n-pentano líquido es 0.630 $g\ cm^{-3}$ a 18°C y 1 bar. Estime su densidad a 140°C y 120 bar.

3.42. Estime la densidad del etanol líquido a 180°C y 200 bar.

3.43. Estime el cambio en el volumen de vaporización del amoniaco a 20°C. Para esta temperatura, la presión de vapor del amoniaco es 857 kPa.

3.44. El siguiente procedimiento permite tomar datos PVT. Una masa m de una sustancia que tiene una masa molar M se introduce en un recipiente, de volumen conocido V^t, que tiene un termostato. Se permite que el sistema llegue al equilibrio y se miden la presión P y la temperatura T.

a) Aproximadamente, ¿qué porcentajes de error pueden permitirse en las variables medidas (m, M, V^t, T y P) si el máximo error permisible en el cálculo del factor de compresibilidad Z es de $\pm$ 1 por ciento?

b) Aproximadamente, ¿qué porcentajes de error pueden permitirse en las variables medidas si el máximo error permisible en los valores calculados para el segundo coeficiente virial B es de $\pm$ 1 por ciento? Suponga que $Z \simeq 0.9$ y que los valores de B se calculan mediante la ecuación (3.32).

3.45. Para un gas descrito por la ecuación de Redlich/Kwong [ecuación (3.35)] y para una temperatura mayor que T_c, desarrolle expresiones para las dos pendientes límite,

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T \qquad \lim_{P\to\infty}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$$

Las expresiones deberán contener la temperatura T y los parámetros a y/o b de Redlich/Kwong. Nótese que en el límite cuando $P \to 0$, $V \to \infty$, y que en el límite a medida que $P \to \infty$, $V \to b$.

3.46. Un mol de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes experimenta un proceso arbitrario mecánicamente reversible. Demuestre que

$$\Delta U = \frac{1}{\gamma - 1}\,\Delta(PV)$$

3.47. El comportamiento PVT de cierto gas está descrito por la ecuación de estado

$$P(V - b) = RT$$

donde ***b* es** una constante. Si C_V es constante, demuestre que

a) U depende solamente de ***T.***

b) γ = constante.

c) Para un proceso mecánicamente reversible, $P(V - b)^{\gamma}$ = constante.

3.43. Cierto gas está descrito por la ecuación de estado

$$PV = RT + \left(b - \frac{\theta}{RT}\right)P$$

En esta expresión ***b*** es una constante y θ sólo depende de ***T.*** Para este gas determine expresiones para la compresibilidad isotérmica κ y el coeficiente de presión térmica $(\partial P/\partial T)_v$. Las expresiones deben contener sólo a ***T,*** P, θ, $d\theta/dt$ y constantes.

3.49. Si 140 $(ft)^3$ de gas metano a 60(°F) y l(atm) equivalen a 1(gal) de gasolina como combustible para el motor de un automóvil, ¿cuál será el volumen del tanque necesario para guardar el metano a 3 000(psia) y 60(°F) en una cantidad equivalente a 10(gal) de gasolina?

3.50. El siguiente potencial rectilíneo es una extensión del potencial de pozo cuadrado [ecuación (3.65)]:

$$\mathcal{U} = \infty \qquad \text{para} \qquad r \le d$$
$$\mathcal{U} = \xi \qquad \text{para} \qquad d \le r \le k \cdot d$$
$$\mathcal{U} = -\epsilon \qquad \text{para} \qquad k \cdot d \le r \le l \cdot d$$
$$\mathcal{U} = 0 \qquad \text{para} \qquad l \,.\, d \le r$$

Las cantidades k, 1, ξ y ϵ son constantes positivas, con $k < 1$. Dibuje una gráfica de este potencial y encuentre una expresión algebraica para el segundo coeficiente virial B(T). Demuestre que para este modelo, B(T) puede exhibir un *máximo* **con** respecto a ***T.***

3.51. La tabla 3.2 se aplica a pares moleculares similares. Prepare una tabla parecida para todos los pares moleculares *no* similares comprendidos por las siguientes especies: metano, n-heptano, cloroformo, acetona y acetonitrilo. Discuta. el resultado. Datos adicionales a los que aparecen en la tabla 3.2: para el metano, $\mu = 0$, $\hat{\alpha} = 2.6 \times 10^{-24}$ cm^3, $I = 2.1 \times 10^{-18}$ J. Para el n-hcptano, $\mu = 0$, $\hat{\alpha} = 13.6 \times 10^{-24}$ cm^3, $I = 1.7 \times 10^{-18}$ J.

CAPÍTULO 4

EFECTOS CALORÍFICOS

La transferencia de calor es una de las operaciones más comunes de la industria química. Considérese, por ejemplo, la fabricación del etilenglicol (un agente anticongelante) mediante la oxidación del etileno a óxido de etileno y su hidratación subsecuente a glicol. La eficiencia de la reacción de oxidación catalítica es mayor si se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 250°C. Los reactivos, el etileno y el aire son, por tanto, calentados hasta esta temperatura antes de entrar en el reactor. Para diseñar el precalentador es necesario saber la cantidad de calor a transferir. Las reacciones de combustión del etileno con el oxígeno en el lecho catalizador tienden a aumentar la temperatura. Sin embargo, si se retira calor del reactor, la temperatura no aumenta mucho por encima de 250°C. Las temperaturas mayores promueven la formación de CO_2, que es un producto no deseado. El diseño del reactor requiere el conocimiento de la rapidez con la que se transfiere el calor, y ésta depende de los efectos caloríficos asociados con las reacciones químicas. El óxido de etileno se hidrata hasta convertirse en glicol mediante absorción en agua. En este caso, el desprendimiento de calor no sólo se debe al cambio de fase y al proceso de disolución, sino también a la reacción de hidratación entre el óxido de etileno disuelto y el agua. Finalmente el glicol se recupera del agua mediante un proceso de destilación, esto es, de vaporización y condensación, lo que da como resultado la separación de una solución en sus componentes.

Este ejemplo sencillo de un proceso de la industria química ilustra todos los efectos caloríficos más importantes. En contraste con los efectos del calor sensible, los cuales están caracterizados por cambios de temperatura, los efectos caloríficos de la reacción química, la transición de fase y la formación y separación de soluciones, están determinados a partir de mediciones experimentales efectuadas a temperatura constante. En este capítulo se aplica la termodinámica para evaluar la mayor parte de los efectos caloríficos que acompañan a las operaciones físicas y químicas. Sin embargo, los efectos caloríficos de los procesos de mezclado, los cuales dependen de las propiedades termodinámicas de las mezclas, se estudian en el capítulo 11.

4.1 Efectos del calor sensible

La transferencia de calor a un sistema en el que no existen transiciones de fase, reacciones químicas y ningún cambio en la composición, hace que la temperatura del sistema cambie. La finalidad de esta sección es desarrollar relaciones entre la cantidad de calor transferido al sistema y el cambio de temperatura resultante.

Cuando el sistema es una sustancia homogénea de composición constante, la regla de las fases indica que el estado del sistema queda establecido al fijar los valores de dos propiedades intensivas. Por consiguiente, la energía interna molar 0 específica de una sustancia puede expresarse como unafunción *de* otras dos variables de estado. Si se seleccionan de manera arbitraria la temperatura y el volumen molar o específico, entonces puede escribirse

$$U = U(T, V)$$

de donde

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Como consecuencia de la ecuación (2.19), la expresión anterior se convierte en

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

El término final puede hacerse cero bajo dos circunstancias:

1. Para cualquier proceso a volumen constante, sin importar la sustancia.
2. Cada vez que la energía interna sea independiente del volumen, sin importar el tipo de proceso. Lo anterior es cierto, de manera exacta, para gases ideales y fluidos incompresibles.

En cualquier caso,

$$dU = C_V dT$$

Y

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT \tag{4.1}$$

Para un proceso a volumen constante mecánicamente reversible, Q = ΔU, con lo que la ecuación (3.14) puede escribirse como

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT$$

De manera similar, la entalpía específica o molar puede expresarse como una función de la temperatura y la presión:

$$H = H(T, P)$$

de aquí que

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

De acuerdo con la ecuación (2.20), la expresión anterior se convierte en

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

De nuevo, existen dos circunstancias bajo las cuales el último término puede hacerse cero:

1. Para cualquier proceso a presión constante, sin importar la sustancia.
2. Cada vez que la entalpía de la sustancia sea independiente de la presión, sin importar el tipo de proceso. Lo anterior es cierto de manera exacta para gases ideales y aproximadamente cierto para gases a baja presión, sólidos y líquidos fuera de la región crítica.

En cualquier caso,

$$dH = C_P dT$$

Y

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{4.2}$$

Por otra parte, Q = AH para procesos mecánicamente reversibles, a presión constante y donde no hay flujo [ecuación (2.18)], así como para la transferencia de calor en intercambiadores con flujo continuo, donde ΔE_P y ΔE_K son despreciables y W_S = 0. En cualquier caso

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{4.3}$$

Sin embargo, en ingeniería la aplicación más usual de esta ecuación es a la transferencia de calor en flujo continuo.

La evaluación de la integral de la ecuación (4.3) requiere el conocimiento de la forma en que la capacidad calorífica depende de la temperatura. La relación más común está dada por una ecuación empírica; las dos expresiones más sencillas que tienen valor práctico son

$$\frac{C_P}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

y

$$\frac{C_P}{R} = a + bT + cT^{-2}$$

donde α, β, γ, a, b y c son constantes características de la sustancia en particular. Salvo por el último término, estas ecuaciones tienen la misma forma. Por tanto, se les puede combinar en una sola expresión:

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \tag{4.4}$$

donde C o D son cero, lo que depende de la sustancia considerada. Puesto que el cociente C_P/R es adimensional, las unidades de C_P dependen de la elección que se haga de R.

En el capítulo 6 se demostrará que para los gases, C_P ***es la capacidad calorífica del gas ideal,*** en lugar de ser la capacidad calorífica real, que se emplea para evaluar propiedades termodinámicas tales como la entalpía. La explicación es que resulta más conveniente evaluar una propiedad termodinámica en dos etapas: primero se calculan los valores para un ***estado de*** gas ideal hipotético, donde se emplean las capacidades caloríficas del gas ideal; segundo, se hace una corrección a los valores del estado de gas ideal para que reflejen los valores del gas real. Un gas real se convierte en ideal en el límite cuando $P \rightarrow 0$; si se supone que el gas permanece siendo ideal cuando se comprime a presiones finitas, entonces su estado seguirá siendo el de un gas ideal. Los gases que se encuentran en sus estados ideales tienen propiedades que reflejan su individualidad, al igual que los gases reales. Por tanto, las capacidades caloríficas del gas ideal (designadas como C_P^{gi} y C_V^{gi}) son diferentes para gases distintos; si bien éstas son funciones de la temperatura, resultan ser independientes de la presión.

Las capacidades caloríficas del gas ideal aumentan de manera suave al aumentar la temperatura hasta llegar a un límite superior, el cual se alcanza cuando se excitan completamente todos los modos de movimiento molecular de traslación, de rotación y de vibración. La figura 4.1 muestra la influencia de la temperatura sobre C_P^{gi} para el argón, el nitrógeno, el agua y el dióxido de carbono. La dependencia con respecto a la temperatura está expresada analíticamente por ecuaciones tales como la (4.4), aquí escrita como

$$\frac{C_P^{gi}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

En la tabla C.1 del apéndice C, se proporcionan los valores de estos parámetros para varios gases orgánicos e inorgánicos comunes. En la literatura pueden encontrarse ecuaciones más exactas pero más complejas.[1]

[1] Véase P. A. Aly y L. L. Lee, *Fluid Phase Equilibria.*, vol. 6, pp. 169-179, 1981, así como su bibliografía; véase también T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul y C. C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Taylor & Francis, Bristol, PA, 1995.

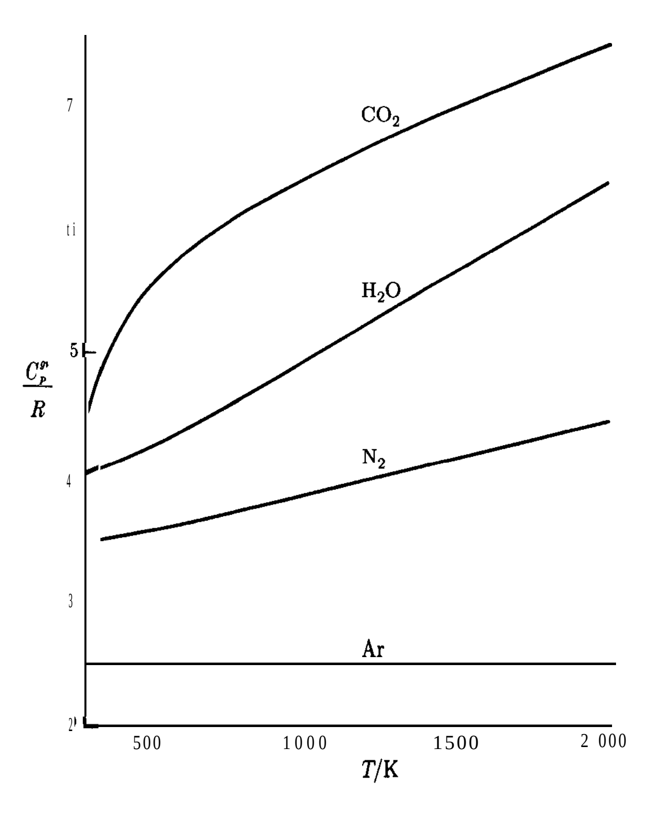


Figura 4.1: Capacidades caloríficas de gas ideal del argón, nitrógeno, aguay dióxido de carbono.

De acuerdo con la ecuación (3.17), la relación que existe entre las dos capacidades caloríficas del gas ideal es:

$$\frac{C_V^{gi}}{R} = \frac{C_P^{gi}}{R} - 1 \qquad (4.5)$$

Por tanto, es fácil obtener la dependencia de la temperatura de C_V^{gi}/R a partir de la de C_P^{gi}/R.

Los efectos que tiene la temperatura sobre C_P^{gi} o C_V^{gi} se obtienen de manera experimental, a menudo a partir de datos espectroscópicos y del conocimiento de la estructura molecular mediante métodos de la mecánica estadística. Cuando no se tienen datos experimentales, se hace uso de métodos de estimación, tal como 10 describen Reid, Prausnitz y Poling.[2]

[2]R. C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., cap. 6, McGraw-Hill, Nueva York, 1987.

Si bien las capacidades caloríficas de gas ideal son exactamente correctas para gases reales únicamente a presión cero, éstos rara vez se apartan de manera significativa del comportamiento ideal a presiones bajas de varios bar, con lo que C_P^{gi} y C_V^{gi} usualmente representan buenas aproximaciones para las capacidades caloríficas de los gases reales a presiones bajas.

Ejemplo 4.1 Los parámetros que aparecen en la tabla C.1 requieren el uso de temperaturas Kelvin en la ecuación (4.4). También es posible desarrollar ecuaciones que tengan la misma forma donde puedan emplearse temperaturas en °C, (R) y (°F), pero entonces los parámetros son diferentes. La capacidad calorífica molar del metano en el estado de gas ideal está dada como una función de la temperatura, en Kelvin, por

$$\frac{C_P^{gi}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3}T - 2.164 \times 10^{-6}T^2$$

donde los parámetros se toman de la tabla C.1. Desarrolle una ecuación para C_P^{gi}/R para temperaturas en °C.

SOLUCIÓN La relación entre las dos escalas de temperatura es

$$T\,\text{K} = t\,°\text{C} + 273.15$$

Por consiguiente, como una función de t,

$$\frac{C_P^{gi}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3}(t + 273.15) - 2.164 \times 10^{-6}(t + 273.15)^2$$

$$\frac{C_P^{gi}}{R} = 4.021 + 7.899 \times 10^{-3}t - 2.164 \times 10^{-6}t^2$$

Las mezclas de gases de composición constante pueden tratarse exactamente de la misma forma que los gases puros. Por definición, un gas ideal es aquel cuyas moléculas no tienen ninguna influencia entre sí. Esto significa que en una mezcla cada gas existe de manera independiente, y que sus propiedades no se ven afectadas por la presencia de otras moléculas diferentes. Por tanto, el cálculo de la capacidad calorífica de gas ideal de una mezcla de gases se hace tomando el promedio molar de las capacidades caloríficas de cada especie. Supóngase que se tiene una mezcla de 1 mol formada por las especies *A, B y C, y* sean y_A, y_B y y_C las fracciones molares de estas especies. La capacidad calorífica molar de la mezcla en el estado de gas ideal está dada por

$$C_{P_{\text{mezcla}}}^{gi} = y_A C_{P_A}^{gi} + y_B C_{P_B}^{gi} + y_C C_{P_C}^{gi} \qquad (4.6)$$

donde $C^{gi}_{P_A}$, $C^{gi}_{P_B}$ y $C^{gi}_{P_C}$ son las capacidades caloríficas molares de A, B y C puras en el estado de gas ideal.

Al igual que con los gases, las capacidades caloríficas de los sólidos y líquidos pueden encontrarse experimentalmente. Los parámetros para la forma en que C_P depende de la temperatura, tal como están expresados por la ecuación (4.4), aparecen en las tablas C.2 y C.3 del apéndice C para algunos sólidos y líquidos. Las correlaciones para las capacidades caloríficas de muchos sólidos y líquidos están dadas por Perry y Green y por Daubert y Danner.[3]

La evaluación de la integral $\int C_P dT$ se hace primero sustituyendo C_P y después mediante integración formal. Para los límites de temperatura T_0 y T, el resultado puede expresarse de manera conveniente como:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (4.7)$$

donde

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

Ejemplo 4.2 Calcule el calor necesario para aumentar la temperatura de 1 mol de metano desde 260°C hasta 600°C en un proceso de flujo que se lleva a cabo a una presión suficientemente baja como para considerar al metano como un gas ideal.

SOLUCIÓN El resultado requerido se obtiene combinando las ecuaciones (4.3) y (4.7). Los parámetros para el cálculo de C_P^{gi}/R se obtienen de la tabla C.l; las temperaturas Kelvin son

$$T_0 = 533.15 \text{ K} \qquad T = 873.15 \text{ K}$$

Entonces

$$\tau = \frac{873.15}{533.15} = 1.6377$$

$$Q = \Delta H = R \int_{533.15}^{873.15} \frac{C_P^{gi}}{R} dT$$

$$Q = (8.314) \left[1.702\, T_0(\tau - 1) + \frac{9.081 \times 10^{-3}}{2} T_0^2(\tau^2 - 1) - \frac{2.164 \times 10^{-6}}{3} T_0^3(\tau^3 - 1) \right]$$

$$= 19\ 778 \text{ J}$$

[3] R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., sección 2, McGraw-Hill, Nueva York, 1996; T. E. Daubert et al., op. *cit*.

Dadas T_0 y T, el ejemplo anterior muestra que el cálculo de Q o AH es directo. Lo que resulta menos directo es el cálculo de T, dados T_0 y Q o AH. En este caso, puede ser de utilidad un esquema de iteración. Al factorizar $(\tau - 1)$ de cada término del miembro derecho de la ecuación (4.7), se tiene que

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \left[AT_0 + \frac{B}{2} T_0^2(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^3(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0} \right] (\tau - 1)$$

Puesto que

$$\tau - 1 = \frac{T - T_0}{T_0}$$

entonces puede escribirse

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \left[A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \right] (T - T_0)$$

La cantidad entre paréntesis es $\langle C_P \rangle_H / R$, donde $\langle C_P \rangle_H$ se define como la ***capacidad calorífica promedio:***

$$\frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \tag{4.8}$$

En consecuencia, la ecuación (4.3) puede escribirse como

$$\Delta H = \langle C_P \rangle_H (T - T_0) \tag{4.9}$$

Los paréntesis angulares que delimitan a C_P indican que éste es un valor promedio; el subíndice "H" denota un valor promedio específico para los cálculos de entalpía, y distingue esta capacidad calorífica promedio de otra cantidad similar que será introducida en un capítulo posterior.

La solución de la ecuación (4.9) para T es

$$T = \frac{\Delta H}{\langle C_P \rangle_H} + T_0 \tag{4.10}$$

Un valor inicial de T (y de aquí que también para $\tau = T/T_0$) permite la evaluación de $\langle C_P \rangle_H$ mediante la ecuación (4.8). La sustitución de este valor en la ecuación (4.10) proporciona un nuevo valor de T con el que puede volverse a calcular $\langle C_P \rangle_H$. La iteración continúa de esta forma hasta que se alcanza la convergencia para un valor final de T.

Con frecuencia los cálculos termodinámicos requieren la evaluación de la integral $\int (C_P / R) dT$. Por tanto, lo que se sugiere, por conveniencia, es tener a la mano una rutina de computadora para tal fin. La ecuación (4.7) proporciona una función para evaluar la integral cuyo nombre, para fines computacionales, es

```
ICPH(T0,T;A,B,C,D)
```

Las cantidades entre paréntesis son las variables T_0 y T, seguidas por los parámetros A, B, C y D. Cuando se les asignan valores numéricos a estas cantidades, la notación representa entonces un valor de la integral. De acuerdo con lo anterior, para evaluar el Q del ejemplo 4.2, se escribe

8.314*ICPH(533.15,873.15;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0) ≡ 19 778 J

En el apéndice D se dan varios programas de computadora para evaluar la integral. Para aumentar la flexibilidad de estas rutinas, los programas también evalúan la cantidad adimensional $\langle C_P \rangle_H/R$, tal como está dada por la ecuación (4.8), mediante otra función cuyo nombre es, para fines computacionales,

```
MCPH(T0,T;A,B,C,D)
```

Un valor numérico específico de esta función es

MCPH(533.15,873.15;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0) ≡ 6.9965

el cual representa el $\langle C_P \rangle_H/R$ para el metano utilizado en el cálculo del ejemplo 4.2. Con esto, el resultado que se obtiene con la ecuación (4.9) es

$$\Delta H = (8.314)(6.9965)(873.15 - 533.15) = 19\ 778 \text{ J}$$

Ejemplo 4.3 ¿Cuál es la temperatura final que se alcanza si se añade una cantidad de calor de 0.4×10^6(Btu) a 25(lb mol) de amoniaco, inicialmente a 500(°F), en un proceso con flujo continuo que se lleva a cabo a una presión aproximada de 1(atm)?

SOLUCIÓN Si ΔH es el cambio de entalpía para 1(lb mol), $Q = n\Delta H$, y

$$\Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{0.4 \times 10^6}{25} = 16\ 000(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}$$

La ecuación para la capacidad calorífica requiere que las temperaturas estén en Kelvin; por tanto, es necesario convertir todas las unidades a las del sistema SI. Puesto que 1 J mol^{-1} equivale a $0.4299(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}$, entonces se divide el resultado anterior por 0.4299, con lo que se obtiene

$$\Delta H = 16\ 000 / 0.4299 = 37\ 218 \text{ J mol}^{-1}$$

Con

$$T_0 = \frac{500 + 459.67}{1.8} = 533.15 \text{ K}$$

es posible evaluar $\langle C_P^{gi} \rangle_H/R$ para cualquier valor de T:

MCPH(533.15,T;3.578,3.020E-3,0.0,-0.186E+5) (A)

La iteración entre (*A*) y la ecuación (4.10) comienza con un valor $T \geq T_0$, con lo que el valor final es

$$T = 1250\ \text{K} \quad \text{o} \quad 1790(°\text{F})$$

4.2 Energía interna de los gases ideales: punto de vista microscópico

Las propiedades termodinámicas como la energía interna y la entalpía son manifestaciones sobre una escala gruesa de las posiciones, movimientos e interacciones del sin fin de moléculas que forman un sistema macroscópico. Las dos teorías que relacionan el comportamiento de las moléculas con las propiedades macroscópicas son la *teoría cinética* y lamecánica *estadística.* Estas teorías en conjunto representan un cuerpo de conocimiento muy grande, más allá de la termodinámica y fuera de los objetivos de este libro. El propósito de esta sección es indicar de una forma elemental la manera en que la energía asociada con cada molécula de un gas ideal se encuentra relacionada con la energía interna macroscópica del estado de gas ideal.

Un postulad0 fundamental de la teoría cuántica es que la energía está cuantizada, de modo que la energía a escala microscópica aparece en unidades discretas muy pequeñas. Por tanto, un sistema macroscópico tiene asociado a él una cantidad enorme de cuantos íle energía, cuya suma es la que determina el nivel de energía del sistema. La teoría cuántica señala que el conjunto de niveles de energía "permitidos" en un sistema cerrado está determinado por su volumen. Esto no significa que la energía del sistema pueda fíjarse al confinarlo en un volumen determinado; hacerlo determina únicamente el conjunto discreto de niveles de energía permitidos para el sistema. Cuando un sistema está aislado (restringido para intercambiar ya sea masa o energía con sus alrededores), entonces se encuentra en uno de los niveles de energía permitidos para él. Cada nivel de energía de un sistema tiene asociado cierto número de ***estados cuánticos.*** Este número g sc conoce como degeneración del nivel. Aun cuando un sistema aislado se encuentre en cierto nivel de energía particular, en realidad todo el tiempo recorre todos los g estados cuánticos caracterizados por la misma energía.

Un sistema de volumen dado, en equilibrio con sus alrededores a temperatura fija, tiene acceso a un número grande de estados cuánticos. Desde la perspectiva de la termodinámica, el hecho de fijar a T y V establece el estado del sistema, incluyendo su energía interna. Sin embargo, el equilibrio macroscópico no implica una situación estática a escala microscópica. El movimiento sin cesar de las moléculas y los choques de éstas con las paredes del recipiente dan como resultado intercambios de energía con los alrededores, lo que causa fluctuaciones momentáneas en la energía del sistema. Es así como la energía interna de la termodinámica resulta ser un promedio del conjunto discreto de niveles de energía de los estados cuánticos permitidos. La mecánica estadística proporciona los métodos para obtener el valor promedio apropiado.

El postulado fundamental de la mecánica estadística para un sistema de volumen dado, en equilibrio con sus alrededores a temperatura fija, es que la pro-

babilidad de un estado cuántico depende exclusivamente de su energía, y que todos los estados cuánticos con la misma energía tienen la misma probabilidad. El valor de la energía interna termodinámica se obtiene como el promedio de las energías de los estados cuánticos accesibles, cada una ponderada con su probabilidad. La cantidad de importancia fundamental que se obtiene en este procedimiento es la *función de partición*:[4]

$$\mathcal{Z} = \sum g_i e^{-E_i/kT} \tag{4.11}$$

donde E_i es la energía del nivel i, g_i es la degeneración del nivel y k es la constante del Boltzmann. Esta cantidad es una función de estado, a partir de la cual pueden encontrarse todas las propiedades termodinámicas una vez que ésta se conoce como una función de T y V. En particular, la energía interna está dada por

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T}\right)_V \tag{4.12}$$

Las ecuaciones (4.11) y (4.12) están escritas para la energía total de un sistema macroscópico. El problema de su aplicación se simplifica mucho tratándose de gases ideales, los cuales (dada la ausencia de interacciones moleculares) no poseen energía potencial intermolecular. Por tanto, la energía interna de los gases ideales está asociada con las moléculas individuales y es resultado de la traslación y rotación de cada molécula como un todo, y de las rotaciones y vibraciones dentro de la molécula. La energía también está asociada con los electrones y núcleos de los átomos. Para los gases ideales lo usual es considerar que todas estas formas de energía pueden tratarse por separado, lo que permite que la función de partición sea factorizada y escrita como un producto de funciones de partición, cada una de las cuales está relacionada con una forma particular de la energía molecular. Para los fines de esta sección, es suficiente considerar la energía cinética de traslación como separable de las demás contribuciones. Estas otras constituyen la *energía intramolecular* de una molécula, y dependen de la *estructura molecular*. Por tanto,

$$\mathcal{Z} = \frac{\mathcal{Z}_{\text{traslación}} \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}}{N!}$$

de donde

$$\ln \mathcal{Z} = \ln \mathcal{Z}_{\text{traslación}} + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} - \ln N! \tag{4.13}$$

En estas ecuaciones la cantidad $N!$ aparece debido a que en el proceso de suma las moléculas se consideran como distinguibles entre sí, a pesar de que en realidad son

[4] El nombre implica nna suma sobre la división de estados de acuerdo con los niveles de energía, y el símbolo proviene de la palabra alemana *Zustandssumme*, que significa suma sobre estados. El otro símbolo de mayor uso es Q, que en este libro se emplea para representar el calor.

indistinguibles. La contribución de traslación proviene de la teoría cinética, mientras que las contribuciones intramoleculares se obtienen de la mecánica cuántica donde los niveles de energía cuantizados se obtienen a partir de mediciones espectroscópicas apropiadas.

Para un mol de un gas ideal, la ecuación para la función de partición de traslación es[5]

$$\mathcal{Z}_{\text{traslación}} = V^{N_A}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{(3/2)N_A}$$

donde N_A = número de Avogadro
m = masa de la molécula
h = constante de Planck

En forma logarítmica esta expresión se convierte en

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{traslación}} = N_A \ln V + \frac{3}{2} N_A \ln \frac{2\pi mkT}{h^2}$$

La sustitución en la ecuación (4.13) da como resultado

$$\ln \mathcal{Z} = N_A \ln V + \frac{3}{2} N_A \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - \ln N_A! + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} \tag{4.14}$$

donde $\mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}$ está evaluada por ecuaciones de la forma de la (4.11).

Al derivar la ecuación (4.14) con respecto a la temperatura a V (y N_A) constante, se tiene que

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}\frac{N_A}{T} + \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}}{\partial T}\right)_V$$

de aquí que, al aplicar la ecuación (4.12) al estado de gas ideal

$$U^{gi} = \frac{3}{2} N_A kT + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}}{\partial T}\right)_V$$

Si se representa el término final por ***3(T)*** y notando que $N_A k = R$, la expresión anterior puede volver a escribirse como

$$U^{gi} = \frac{3}{2} RT + 3(T) \tag{4.15}$$

[5]D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, pp. 81-82, Harper & Row, Nueva York, 1976.

donde R es la constante universal de los gases. Puesto que $H^{gi} = U^{gi} + RT$,

$$H^{gi} = \frac{5}{2} RT + F(T)$$

De acuerdo con la ecuación (2.20)

$$C_P^{gi} \equiv \left(\frac{\partial H^{gi}}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}R + \left(\frac{\partial \mathcal{F}(T)}{\partial T}\right)_P \tag{4.16}$$

Las moléculas de un gas monoatómico ideal no tienen energía de rotación 0 vibración, con lo que el término $F(T)$ de la ecuación (4.16) es cero excepto a altas temperaturas, donde las contribuciones de la energía electrónica se vuelven importantes. Es por esto que en la figura 4.1 el valor de C_P^{gi}/R para el argón es constante e igual a $5/2$. Para gases diatómicos y poliatómicos, el término $\mathcal{F}(T)$ de la ecuación (4.16) contribuye de manera importante en casi todas las temperaturas de importancia práctica. Esta contribución se vuelve cada vez mayor a medida que la molécula se vuelve más compleja, y crece monótonamente con la temperatura, tal como lo ponen de manifiesto las curvas de la figura 4.1 para N_2, H_2O y CO_2.

4.3 Calores latentes de sustancias puras

Cuando una sustancia pura en estado sólido se licua 0 se vaporiza a partir de un estado líquido, a presión constante, no hay ningún cambio en la temperatura; sin embargo, el proceso requiere la transferencia de una cantidad finita de calor a la sustancia. Estos efectos caloríficos se conocen como calor latente de fusión y calor latente de vaporización. De manera similar, existen calores de transición que acompañan al cambio de estado de una sustancia, de sólido a cualquier otro estado; por ejemplo, el calor absorbido cuando los cristales rómbicos del azufre cambian a una estructura monoclínica a 95°C y 1 bar, es de 360 J por cada átomo-gramo.

La característica principal de todos estos procesos es la coexistencia de dos fases. De acuerdo con la regla de las fases, un sistema de dos fases formado por una sola especie es univariante y su estado intensivo está determinado por la especificación de una sola propiedad intensiva. Por tanto, el calor latente que acompaña a un cambio de fase es una función exclusiva de la temperatura, y está relacionado con las demás propiedades del sistema por una ecuación termodinámica exacta:

$$\boxed{\Delta H = T\,\Delta V \frac{dP^{sat}}{dT}} \tag{4.17}$$

donde para una especie pura a temperatura T,

ΔH = calor latente
ΔV = cambio de volumen que acompaña al cambio de fase
P^{sat} = presión de vapor

La deducción de esta ecuación, conocida como ecuación de Clapeyron, aparece en el capítulo 6.

Cuando se aplica la ecuación (4.17) a la vaporización de un líquido puro, dP^{sat}/dT es la pendiente de la curva de presión de vapor contra la curva de temperatura en la temperatura de interés, ΔV es la diferencia entre los volúmenes molares del vapor y el líquido saturados y ΔH es el calor latente de vaporización. Por tanto, los valores de AH pueden calcularse a partir de datos de presión de vapor y volumétricos.

Los calores latentes también pueden medirse calorimétricamente. Existen valores experimentales para muchas sustancias y temperaturas distintas.[6] Daubert y Danner[7] proporcionan correlaciones para los calores latentes de muchos compuestos como una función de la temperatura. Aun con todo esto, los datos no siempre están disponibles para la temperatura de interés y, en muchos casos, los datos necesarios para aplicar la ecuación (4.17) tampoco se conocen. En este caso se emplean métodos aproximados para estimar el efecto calorífico que acompaña a un cambio de fase. Puesto que los calores de vaporización son por mucho los más importantes desde un punto de vista práctico, son los que han recibido la mayor atención. Uno de estos procedimientos consiste en emplear el método de la contribución de grupo, conocido como UNIVAP,[8] el cual proporciona los valores de ΔH^{lv} como una función de la temperatura. Los métodos alternativos sirven a dos propósitos:

1. Predicción del calor de vaporización en el punto de ebullición normal, es decir a la presión de una atmósfera estándar, definida como 101 325 Pa.
2. Estimación del calor de vaporización estándar a cualquier temperatura, a partir del valor conocido que corresponde a una temperatura dada.

Un método útil para la predicción del calor de vaporización en cl punto de ebullición normal es la ecuación propuesta por Riedel:[9]

$$\frac{\Delta H_n/T_n}{R} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}} \qquad (4.18)$$

donde T_n = punto de ebullición normal
AH, = calor latente de vaporización molar a T_n
P_c = presión crítica, en bar
T_{r_n} = presión reducida en T_n

[6] V. Majer y V. Svoboda, IUPAC Chemical Data Series No. 32, Blackwell, Oxford, 1985; R. II. Perry y D. Green, op. *cit.*, sección 2.

[7] T. E. Daubert ***et al., op. cit.***

[8] M. Klüppel, S, Schulz y P. Ulbig, *Fluid Phase Equilibria*, vol. ***102, pp.*** l-15, 1994.

[9] L. Riedel, *Chem.* Ing. *Tech.*, vol. 26, pp. 679-683, 1954.

Puesto que $\Delta H_n/T_n$ tiene las dimensiones de la constante de los gases R, las unidades de este cociente dependen de las unidades seleccionadas para R.

La ecuación (4.18) tiene una exactitud sorprendente para una expresión empírica; los errores rara vez son mayores del cinco por ciento. Si se aplica al agua, el resultado es

$$\Delta H_n/T_n = R\left[\frac{1.092(\ln 220.55 - 1.013)}{0.930 - 0.577}\right] = 13.56R$$

Si se toma $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1} y al punto de ebullición normal del agua como 100°C o 373.15 K. entonces

$$\Delta H_n = (13.56)(8.314)(373.15) = 42\ 065 \text{ J mol}^{-1}$$

El resultado anterior corresponde a 2 334 J g^{-1}, mientras que el valor experimental es 2 257 J g^{-1}; en este caso, el error es de 3.4 por ciento.

Las estimaciones del calor latente de vaporización de un líquido puro a cualquier temperatura a partir de un valor conocido a otra temperatura, pueden hacerse con base en un valor experimental conocido o en uno estimado por la ecuación (4.18). El método propuesto por Watson[10] ha encontrado amplia aceptación:

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - T_{r_2}}{1 - T_{r_1}}\right)^{0.38} \tag{4.19}$$

Esta ecuación es sencilla y confiable, y su empleo se ilustra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 4.4 El calor latente de vaporización del agua a 100°C es 2 257 J g^{-1}. Estime el calor latente a 300°C.

SOLUCIÓN Sean ΔH_1 = calor latente a 100°C = 2 257 J g^{-1}
ΔH_2 = calor latente a 300°C
$T_{r_1} = 373.15/647.1 = 0.577$
$T_{r_2} = 573.15/647.1 = 0.886$

Entonces, por la ecuación (4.19),

$$\Delta H_2 = (2\ 257)\left(\frac{1 - 0.886}{1 - 0.577}\right)^{0.38} = (2\ 257)(0.270)^{0.38} = 1371 \text{ J g}^{-1}$$

El valor que aparece en las tablas de vapor es de 1 406 J g^{-1}.

4.4 Calor estándar de reacción

Los efectos caloríficos estudiados hasta el momento tienen que ver sólo con procesos físicos. Las reacciones químicas también se acompañan ya sea por una trans-

[10] K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 398-406, 1943.

ferencia de calor o por cambios de temperatura durante el transcurso de la reacción -en algunos casos, por ambos fenómenos-. Estos efectos son manifestaciones de las diferencias en la estructura molecular y, por tanto, de energía de los productos y los reactivos. Por ejemplo, los reactivos en una reacción de combustión tienen una energía mayor, debido a su estructura, que la de los productos, y esta energía debe ser transferida a los alrededores como calor o se verá reflejada en productos que tienen una temperatura elevada.

Cada una de la gran cantidad de reacciones químicas posibles puede llevarse a cabo de muchas maneras diferentes, y cada reacción realizada de una manera particular está acompañada por un efecto calorífico particular. Por tanto, el cálculo de todos los efectos caloríficos posibles para todas las reacciones posibles es imposible. En lugar de esto, lo que se hace es calcular los efectos caloríficos de reacciones que se llevan a cabo de diversas formas a partir de datos obtenidos para reacciones que se realizan de manera estándar. Con esto se reduce a un mínimo la cantidad de datos necesarios.

La cantidad de calor requerida para una reacción química específica depende de las temperaturas de los reactivos y productos. Se obtiene una base consistente para el estudio de los efectos caloríficos de una reacción cuando los productos de la reacción y los reactivos se encuentran todos a la ***misma*** temperatura.

Para ello considérese el método del calorímetro de flujo para medir los calores de combustión de combustibles gaseosos. El combustible se mezcla con aire a temperatura ambiente y se enciende. La combustión se lleva a cabo en una cámara rodeada por una camisa de enfriamiento por la que circula agua. Por otra parte, existe en la camisa una sección en la que los productos de la combustión se enfrían hasta llegar a la temperatura de los reactivos. Puesto que el proceso no produce ningún trabajo de eje, y el calorímetro está construido de modo que los cambios en las energías cinética y potencial sean muy pequeños, el balance de energía global, ecuación (2.9), se reduce a

$$Q = \Delta H$$

Por tanto, el calor Q absorbido por el agua es igual al cambio de entalpía provocado por la reacción de combustión y la práctica universal es designar al cambio dc entalpía de la reacción AH como el ***calor de reacción.***

Para tabular los datos, se define el calor ***estándar*** de la reacción

$$aA + bB \rightarrow lL + mM$$

como el cambio de entalpía cuando a moles de ***A* y** b moles de ***B*** en sus ***estados estándares a temperatura T*** reaccionan para formar l moles de ***L* y *m*** moles de M en ***sus estados estándares también a temperatura T.*** El ***estado estándar es*** un estado particular de una especie ***a temperatura T*** bajo condiciones específicas de presión, composición y estado físico.

Durante muchos años se utilizó como ***presión de estado estándar*** una presión de 1 atmósfera estándar (101 325 Pa), y todos los datos tabulados de ese entonces corresponden a dicha presión. En la actualidad, cl estándar es 1 bar (10” Pa), pero

para los fines de este capítulo, la diferencia tiene consecuencias despreciables. Con respecto a la composición, los estados estándares empleados en este capítulo son estados para especies *puras*. Para los gases, el estado físico es el estado del gas ideal, y para líquidos y sólidos, el estado real a la presión de estado estándar y a la temperatura del sistema.

En resumen, los estados estándares empleados en este capítulo son:

1. Gases: Sustancia pura en el estado de gas ideal a 1 bar.
2. *Líquidos* y *sólidos:* Líquido o sólido puro a 1 bar.

Los valores de las propiedades en el estado estándar están denotados por el símbolo de grado (°). Por ejemplo, C_P° es la capacidad calorífica del estado estándar. Puesto que el estado estándar para los gases es el estado del gas ideal, C_P° es igual a C_P^{gi} , con lo que los datos de la tabla C.l se aplican al estado estándar de los gases. Todas las condiciones para un estado estándar son fijas, con excepción de la temperatura, la cual siempre es la del sistema. Las propiedades del estado estándar son, por tanto, funciones exclusivas de la temperatura. El estado estándar seleccionado para los gases es hipotético, ya que a 1 bar los gases no son ideales. Sin embargo, éstos rara vez se desvían mucho de la idealidad y, en la mayor parte de los casos, las entalpías para el estado de gas real a 1 bar difieren muy poco de las del estado de gas ideal.

Cuando el calor de reacción está dado para una reacción en particular, éste se aplica a los coeficientes estequiométricos. Si se duplica cada coeficiente estequiométrico, entonces sucede lo mismo con el calor de reacción. Por ejemplo, la reacción de síntesis del amoniaco puede escribirse como

$$\tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3 \qquad \text{AH,“,,} = -46\ 110 \text{ J}$$

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad \Delta H_{298}^\circ = -92\ 220 \text{ J}$$

El símbolo AH,“,, indica que el calor de reacción es el valor *estándar* para una temperatura de 298.15 K (25°C).

4.5 Calor estándar de formación

La tabulación de datos para los calores *estándares* de reacción de todas las reacciones posibles es un procedimiento poco práctico. Afortunadamente, el calor estándar de cualquier reacción puede calcularse si se conocen los calores *estándares de* formación de los compuestos que toman parte en la reacción. Una reacción deformación se define como aquella donde se forma un solo compuesto a *partir de sus elementos constituyentes*. Por ejemplo, la reacción $C + \frac{1}{2} O_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ es la reacción de formación del metanol. La reacción $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ no es una reacción de formación debido a que ésta no forma. ácido sulfúrico a partir de sus elementos, sino a partir de otros compuestos. Se sobrentiende que el resultado de las reacciones de formación es 1

mol del compuesto; por tanto, el calor de formación se basa en *1* mol ***del compuesto formado.***

Los calores de reacción a cualquier temperatura pueden calcularse a partir de datos de la capacidad calorífica si se conoce el valor del calor de reacción a cierta temperatura; por tanto, la tabulación de los datos se reduce a la compilación de ***calores estándares de formación para una sola temperatura.*** La elección usual para esta temperatura es 298.15 K o 25°C. El calor estándar de formación de un compuesto a esta temperatura está representado por el símbolo $\Delta H^\circ_{f_{298}}$. El superíndice (°) indica que éste es un valor estándar, el subíndice *f* señala que éste es un calor de formación y el 298 es la temperatura absoluta aproximada en kelvin. En los manuales pueden encontrarse tablas de estos valores para sustancias comunes, pero las recopilaciones más extensas disponibles se encuentran en trabajos especializados.[11] En la tabla C.4 del apéndice C aparece una lista condensada de estos valores.

Cuando las ecuaciones químicas se combinan por adición, los calores estándares de reacción también pueden sumarse para obtener el calor estándar de la reacción resultante. Lo anterior es posible debido a que la entalpía es una propiedad de estado, y los cambios en ella son independientes de la trayectoria. En particular, siempre es posible combinar las ecuaciones de formación y los calores estándares de formación para producir cualquier ecuación deseada (que no sea en sí misma una ecuación de formación) y determinar el calor estándar de reacción que la acompaña. Las ecuaciones escritas para este propósito a menudo incluyen una indicación del estado físico de cada reactivo y producto, esto es, se ponen las letrasg, ***1*** os entre paréntesis después de la fórmula química para indicar si éste es un gas, un líquido o un sólido. A primera vista puede parecer que esto es innecesario puesto que una especie química pura a una temperatura particular y a una presión de 1 bar usualmente existe en un solo estado físico. Sin embargo, a menudo se suponen estados ficticios por conveniencia.

Considérese la reacción $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$ a 25°C. Esta reacción de desplazamiento del gas de agua es común en la industria química, aunque se lleve a cabo sólo a temperaturas mayores de 25°C. Sin embargo los datos utilizados son para 25°C, y el paso inicial en cualquier cálculo de los efectos caloríficos que tienen que ver con esta reacción es evaluar el calor estándar dc reacción a 25°C. Puesto que la reacción en realidad se lleva a cabo completamente en la fase gaseosa a altas temperaturas, la conveniencia dicta que los estados estándares de todos los productos y reactivos a 25°C se tomen como el estado de gas ideal a 1 bar, aun cuando el agua en realidad no exista como gas bajo estas

“Por ejemplo, véase ***TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons*** y ***TRC Thermodynamic Tables-Non-hydrocarbons,*** serie de publicaciones del Thermodynamics Research Center, Texas A&M Univ. System, College Station, Texas; “The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties”, *J. Physical and Chemical Reference Data,* vol. ll, sup. 2, 1982. Véase también T. E. Daubert *et al.,* op. *cit.* Cuando no se tienen datos, pueden hallarse estimaciones basadas sólo en la estructura molecular con los métodos de L. Constantinou y R. Gani, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 103, pp. 1 1-22, 1995.

condiciones. De la tabla C.4, los calores de formación de las siguientes reacciones de formación son

$CO_2(g)$:	$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	A $H^\circ_{f_{298}}$ = -393 509 J
$H_2(g)$:	Puesto que el hidrógeno es un elemento	A $H^\circ_{f_{298}}$ = *0*
$CO(g)$:	$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$	$\Delta H^\circ_{f_{298}}$ = -110 525 J
$H_2O(g)$:	$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	AH,;,, = -241 818 J

Las ecuaciones anteriores pueden escribirse de modo que su suma proporcione la reacción deseada. Lo anterior requiere que la reacción de formación del CO_2 sea escrita en sentido inverso; el calor de reacción tiene entonces el signo opuesto al del calor estándar de formación:

$$CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 393\ 509 \text{ J}$$

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -110\ 525 \text{ J}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -241\ 818 \text{ J}$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 41\ 166 \text{ J}$$

El significado de este resultado es que la entalpía de 1 mol de CO más 1 mol de H_2O es 41.166 J mayor que la entalpía de 1 mol de CO_2 más 1 mol de H_2O, cuando cada producto y reactivo se toma como un gas puro a 25°C en el estado de gas ideal a una presión de 1 bar.

En este ejemplo el calor estándar de formación del H_2O se conoce a partir de su estado estándar hipotético como gas a 25°C. Es de esperar que el valor del calor de formación del agua aparezca en la lista para su estado real como líquido a 1 bar y 25°C. De hecho, en la tabla C.4 están los valores para ambos estados ya que los dos se emplean con bastante frecuencia. Lo anterior es cierto para muchos compuestos que normalmente existen como líquidos a 25°C a presión de estado estándar. Sin embargo, existen casos en los que se da sólo un valor para el estado estándar, ya sea como líquido o como gas ideal, cuando el que se necesita es del otro estado. Supóngase que éste fuera el caso para el ejemplo anterior y que únicamente se conoce el calor estándar de formación del H_2O líquida. Ahora debe incluirse una ecuación para el cambio físico que transforma al agua de su estado estándar como líquido a su estado estándar como gas. El cambio de entalpía para este proceso físico es la diferencia entre los calores de formación del agua en sus dos estados estándares:

$$-241\ 818 - (-285\ 830) = 44\ 012 \text{ J}$$

Este valor es aproximadamente el calor latente de vaporización del agua a 25°C. La secuencia de pasos es la siguiente:

$$CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 393\ 509\ \text{J}$$

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -110\ 525\ \text{J}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -285\ 830\ \text{J}$$

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 44\ 012\ \text{J}$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 41\ 166\ \text{J}$$

Es evidente que este resultado concuerda con la respuesta original.

Ejemplo 4.5 Calcule el calor estándar a 25°C para la siguiente reacción:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

SOLUCIÓN De la tabla C.4, los calores estándares de formación a 298.15 K son

$$HCl(g)\text{: } -92\ 307\ \text{J} \qquad H_2O(g)\text{: } -241\ 818\ \text{J}$$

La siguiente combinación proporciona el resultado deseado:

$$4HCl(g) \rightarrow 2H_2(g) + 2Cl_2(g) \qquad \text{AH;,, } = (4)(92\ 307)$$

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) \qquad \text{AH,“,, } = (2)(-241\ 818)$$

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -114\ 408\ \text{J}$$

4.6 Calor estándar de combustión

En la realidad sólo pueden efectuarse una cuantas reacciones de *formación*, por lo que los datos para estas reacciones usualmente deben determinarse de manera indirecta. Existe una clase de reacción que por sí misma conduce al experimento y que es la reacción de combustión; por otra parte, muchos de los calores estándares de formación se obtienen de los calores estándares de combustión, medidos por calorimetría. La reacción de combustión se define como la reacción, entre un elemento o compuesto y el oxígeno, para formar ciertos productos especificados de combustión. Para compuestos orgánicos formados sólo por carbono, hidrógeno y oxígeno, los productos son dióxido de carbono y agua, pero el estado del agua puede ser vapor o líquido. Los datos siempre se basan en un mol de sustancia quemada.

Una reacción tal como la formación del n-butano:

$$4C(s) + 5H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g)$$

no puede efectuarse en la realidad. Sin embargo, esta ecuación puede obtenerse combinando las siguientes reacciones de combustión:

$4C(s) + 4O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g)$	$\Delta H^\circ_{298} = (4)(-393\ 509)$
$5H_2(g) + 2\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 5H_2O(l)$	$\Delta H^\circ_{298} = (5)(-285\ 830)$
$4CO_2(g) + 5H_2O(l) \rightarrow C_4H_{10}(g) + 6\frac{1}{2}O_2(g)$	$\Delta H^\circ_{298} = 2\ 877\ 396$
$4C(s) + 5H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g)$	A H°_{298} = -125 790 J

Éste es el valor del calor estándar de formación del n-butano que aparece en la tabla C.4.

4.7 Dependencia de AH ° con respecto a la temperatura

En las secciones anteriores los calores estándares de reacción fueron estudiados para una temperatura de referencia de 298.15 K. En esta sección se estudia el cálculo de los calores estándares de reacción a otras temperaturas a partir del conocimiento del valor que se tiene a la temperatura de referencia.

Para ello, la reacción química general puede escribirse como

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 + \cdots \rightarrow |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4 +$$

donde los $|\nu_i|$ son los coeficientes estequiométricos y las A_i denotan fórmulas químicas. Las especies en la parte izquierda son los reactivos; las que están en la parte derecha son los productos. La convención para el signo de ν_i es la siguiente:

positiva (+) para productos y negativa (-) para reactivos

Los ν_i junto con sus signos ***se*** conocen como ***números*** estequiométricos. Por ejemplo, cuando la reacción de síntesis del amoniaco se escribe como

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

entonces $\nu_{N_2} = -1 \qquad \nu_{H_2} = -3 \qquad \nu_{NH_3} = 2$

Esta convención del signo permite expresar matemáticamente la definición del calor estándar de reacción como

$$\Delta H^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_i^\circ \tag{4.20}$$

donde H_i° es la entalpía de la especie i en su estado estándar y la suma se hace sobre todos los productos y reactivos. La entalpía del estado estándar de un compuesto químico es igual a su calor de formación más las entalpías de estado estándar de sus elementos constituyentes. Si, de manera arbitraria, se hacen las entalpías de estado estándar de todos los elementos iguales a cero como base del cálculo,

entonces la entalpía de estado estándar de cada compuesto es igual a su calor de formación. En este caso, $H_i^\circ = \Delta H_{f_i}^\circ$ y la ecuación (4.20) se convierte en

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_i \, \Delta H_{f_i}^\circ \tag{4.21}$$

donde la sumatoria se hace sobre todos los productos y reactivos. Lo anterior formaliza el procedimiento descrito en la sección previa para el cálculo de los calores estándares de otras reacciones a partir de los calores estándares de formación. Si se aplica a la reacción,

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

entonces la ecuación (4.21) se escribe como

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_{f_{H_2O}}^\circ - 4\Delta H_{f_{HCl}}^\circ$$

Con los datos de la tabla C.4 para 298.15 K, la expresión anterior se convierte en

$$\Delta H_{298}^\circ = (2)(-241\ 818) - (4)(-92\ 307) = -114\ 408 \text{ J}$$

resultado que concuerda con el del ejemplo 4.5.

Para reacciones estándares, los productos y reactivos siempre se encuentran a la presión de estado estándar de 1 bar. Por tanto, las entalpías de estado estándar dependen únicamente de la temperatura y, de acuerdo con la ecuación (2.24),

$$dH_i^\circ = C_{P_i}^\circ dT$$

donde el subíndice i identifica un producto o reactivo en particular. Después de multiplicar por ν_i y hacer la suma sobre todos los productos y reactivos, se tiene que

$$\sum_i \nu_i \, dH_i^\circ = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ dT$$

Puesto que ν_i es una constante, puede ponerse dentro de la diferencial, obteniéndose de esta manera lo siguiente

$$\sum_i d(\nu_i H_i^\circ) = d\sum_i \nu_i H_i^\circ = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ dT$$

El término $\sum_i \nu_i \ H_i^\circ$ es el calor estándar de reacción, definido por la ecuación (4.20). De manera similar, el cambio en la capacidad calorífica estándar de la reacción se define como

$$\Delta C_P^\circ \equiv \sum \nu_i C_{P_i}^\circ \tag{4.22}$$

Como resultado de estas definiciones, la ecuación anterior se convierte en

$$\boxed{d\Delta H^\circ = \Delta C_P^\circ \, dT} \tag{4.23}$$

Esta expresión es la ecuación fundamental que relaciona los calores de reacción con la temperatura.

Al integrar, se tiene que

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R}\, dT \tag{4.24}$$

donde ΔH° y AH, '' son los calores de reacción a la temperatura T y a una temperatura de referencia T_e, respectivamente. Si la dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica de cada producto y reactivo está dada por la ecuación (4.4), entonces la integral está dada por el análogo de la ecuación (4.7):

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R}\, dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0}\left(\frac{\tau - 1}{\tau}\right) \tag{4.25}$$

donde $\tau \equiv T/T_0$ y

$$\Delta A = \sum \nu_i A_i$$

con definiciones análogas para AB, ΔC y ΔD.

Se obtiene otra formulación alternativa cuando se define un cambio promedio de capacidad calorífica de reacción en analogía con la ecuación (4.8):

$$\frac{\langle \Delta C_P^\circ \rangle_H}{R} = \Delta A + \frac{\Delta B}{2}T_0(\tau + 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{\Delta D}{\tau T_0^2} \tag{4.26}$$

Con esto, la ecuación (4.24) se convierte en

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \langle \Delta C_P^\circ \rangle_H \,(T - T_0) \tag{4.27}$$

La ecuación (4.25) proporciona una función para evaluar la integral de interés que tiene exactamente la misma forma que la dada por la ecuación (4.7). La primera se obtiene de la otra simplemente remplazando C_P por A C_P° y de A, etc. por ΔA, etc. Por tanto, el mismo programa de computadora puede emplearse para evaluar cualquiera de estas integrales. La única diferencia es el nombre:

```
IDCPH(TO,T;DA,DB,DC,DD)
```

donde "D" denota "Δ". Además, para fines computacionales, $\langle \Delta C_P^\circ \rangle_H / R$ recibe el nombre

```
MDCPH(TO,T;DA,DB,DC,DD)
```

Ejemplo 4.6 Calcule el calor estándar de la reacción de síntesis del metano1 a 800°C:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

SOLUCIÓN Se aplica la ecuación (4.21) para esta reacción a una temperatura de referencia T_0 = 298.15 K y con el dato de calor de formación que aparece en la tabla c.4:

$$AH," = \Delta H_{298}^\circ = -200\ 660 - (-110\ 525) = -90\ 135 \text{ J}$$

La evaluación de los parámetros de la ecuación (4.25) se basa en los siguientes datos, tomados de la tabla C. 1:

i	ν_i	A	$10^3\ B$	10^6 c	$10^{-5}\ D$
CH_3OH	1	2.211	12.216	-3.450	0.000
c o	-1	3.376	0.557	0.000	-0.031
H_2	-2	3.249	0.422	0.000	0.083

Por definición,

$$\Delta A = (1)(2.211) + (-1)(3.376) + (-2)(3.249) = -7.663$$

Similarmente,
$$\Delta B = 10.815 \text{ X } 10^{-3}$$
$$\Delta C = -3.450 \text{ x } 10^{-6}$$
$$AD = -0.135 \text{ x } 10"$$

Por tanto, el valor de la integral de la ecuación (4.25) para T = 1 073.15 K está representado por

IDCPH(298.15,1 073.15;-7.663,10.815E-3,-3.450E-6,-0.135E+5) E-1615.5 K

Entonces, de acuerdo con la ecuación (4.24),

$$\Delta H^\circ = -90\ 135 + 8.314(-1\ 615.5) = -103\ 566 \text{ J}$$

4.8 Efectos caloríficos de las reacciones industriales

En las secciones anteriores se ha estudiado el calor *estándar* de una reacción. Sin embargo, son muy raras las veces en que las reacciones industriales se llevan a

cabo bajo condiciones de estado estándar. Por otra parte, en las reacciones reales es probable que los reactivos no se encuentren presentes en proporciones estequiométricas, que la reacción no se lleve a cabo completamente y que la temperatura final sea diferente de la inicial. Asimismo, pueden estar presentes especies inertes y tal vez ocurran varias reacciones al mismo tiempo. Aun con todo esto, los cálculos de los efectos caloríficos de las reacciones reales se basan en los mismos principios y quedan mejor ilustrados con un ejemplo.

Ejemplo 4.7 ¿Cuál es la temperatura máxima que puede alcanzarse por la combustión del metano con un exceso de 20 por ciento de aire? El metano y el aire entran al quemador a una temperatura de 25°C.

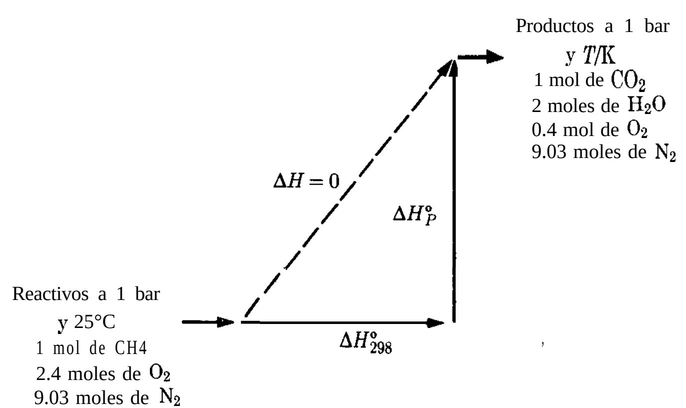
SOLUCIÓN La reacción es

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(g)$$

para la que

AH;,, = -393 509 + (2)(–241 818) - (-74 520) = -802 625 J

Puesto que se busca la temperatura máxima alcanzable (a menudo denominada también temperatura teórica de flama), se supondrá que la reacción de combustión se lleva a cabo de manera completa y adiabáticamente (Q = 0). Con las hipótesis adicionales de que los cambios en las energías cinética y potencial son despreciables y de que no existe trabajo en la flecha o de eje, el balance completo de energía para todo el proceso se reduce a $\Delta H = 0$. Para fines del cálculo de la temperatura final, puede emplearse cualquier trayectoria conveniente entre los estados inicial y final. La trayectoria seleccionada se indica en el siguiente diagrama.



Cuando un mol de metano quemado se toma como base de todos los cálculos, entonces el aire que ingresa proporciona las siguientes cantidades de oxígeno y nitrógeno:

Moles de O_2 requeridos = 2.0
Moles en exceso de O_2 = (0.2)(2.0) = 0.4
Moles de N_2 que entran = (2.4)(79/21) = 9.03

Los gases que abandonan el quemador contienen 1 mol de CO_2, 2 moles de $H_2O(g)$, 0.4 moles de O_2 y 9.03 moles de N_2.

Puesto que el cambio de entalpía debe ser independiente de la trayectoria.,

$$\Delta H^\circ_{298} + \mathbf{AH;} = \mathbf{AH} = \mathbf{0} \qquad (A)$$

donde todas las entalpías se calculan tomando como base 1 mol de CH_4 quemado. El cambio de entalpía de los productos, a medida que éstos son calentados de 298.15 K a ***T*,** está dado por

$$\mathbf{AH;} = \langle C^\circ_P \rangle_H (T - 298.15) \qquad (B)$$

donde se define a $\langle C^\circ_P \rangle_H$ como la capacidad calorífica ***total*** del tlujo de productos:

$$\langle C^\circ_P \rangle_H \equiv \sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H$$

En este caso, el procedimiento más simple es sumar las ecuaciones de capacidad calorífica promedio para los productos, cada una multiplicada por cl número dc moles apropiado. Puesto que C = 0 para cada producto gaseoso (tabla C.l), la ecuación (4.8) da como resultado

$$\langle C^\circ_P \rangle_H = \sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H = R\left(\sum_i n_i A_i + \frac{\sum_i n_i B_i}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{\sum_i n_i D_i}{\tau T_0^2} \right)$$

Los datos de la tabla C. 1 se combinan de la siguiente manera:

$$\mathbf{A} = \sum n_i A_i = (1)(5.457) + (2)(3.470) + (0.4)(3.639) + (9.03)(3.280) = 43.471$$

De manera similar, $\mathbf{B} = \sum n_i B_i = \mathbf{0.502} \times 10^{-3}$

$$\mathbf{D} = \sum n_i D_i = \mathbf{-0.645} \times 10”$$

y, por tanto, $\langle C^\circ_P \rangle_H / R$ para el flujo de productos está representado por

```
MCPH(298.15,T;43.471,9.502E-3,0.0,-0.645E+5)
```

Al combinar las ecuaciones ***(A)*** y ***(B)*** y resolverlas para ***T*,** sc tiene que:

$$T = 298.15 - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\langle C^\circ_P \rangle_H}$$

Dado que las capacidades caloríficas promedio dependen de ***T*,** se evalúa $\langle C^\circ_P \rangle_H$ para un determinado valor de $T > 298.15$, y sc sustituye cl resultado en la ecuación anterior. Con esto se obtiene un nuevo valor de ***T*** para el que $\langle C^\circ_P \rangle_H$ vuelve a evaluarse. Este procedimiento continúa hasta alcanzar la convergencia en cl valor final,

$$T = 2\,066 \text{ K} \qquad \text{o} \qquad 1793°\text{C}$$

Ejemplo 4.8 Un método para la fabricación de “gas de síntesis” (principalmente una mezcla de CO y H_2) es la reformación catalítica del CH_4 con vapor de agua a alta temperatura y presión atmosférica:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$$

La única reacción adicional que se presenta con una extensión considerable es la reacción de desplazamiento del gas de agua:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

Si los reactivos se alimentan con una relación de 2, esto es, 2 moles de vapor de agua por 1 mol de CH_4, y si se proporciona calor al reactor de modo que los productos alcancen una temperatura de 1 300 K, entonces el CH4 se convierte completamente y el flujo de productos contiene 17.4 por ciento de moles de CO. Si se supone que los reactivos se precalientan a 600 K, calcule el requerimiento de calor para el reactor.

SOLUCIÓN Los calores estándares de reacción a 25°C para las dos reacciones se calculan con los datos de la tabla C.4:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 205\ 813 \text{ J}$$

$$CO@) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -41\ 166 \text{ J}$$

Estas dos reacciones pueden sumarse para obtener una tercera:

$$CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 164\ 647 \text{ J}$$

Cualquier par de estas tres reacciones constituye un conjunto independiente. La tercera reacción no es independiente puesto que puede obtenerse mediante una combinación de las otras dos. En este caso, las reacciones con las que más conviene trabajar son

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 205\ 813 \text{ J} \qquad (A)$$

$$CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 164\ 647 \text{ J} \qquad (B)$$

Para ello, primero se determina la fracción de conversión de CH_4 para cada una de estas reacciones. Como base para los cálculos, se considerará la alimentación al reactor de un molde CH4 y dos moles de vapor de agua. Si x moles de CH4 reaccionan de acuerdo con la ecuación ***(A),*** entonces en la ecuación (B) reaccionan $1 - x$ moles. Sobre esta base, los productos de la reacción son

CO:	x
H_2:	32 + 4(1-Z) = 4-x
CO_2:	l - x
H_2O:	$2 - x - 2(1 - x) = x$
Total:	5 moles de productos

La fracción molar de CO en el flujo de productos es $x/5 = 0.174$; de aquí que $x =$ 0.870. Por tanto, de acuerdo con la base seleccionada, en la ecuación ***(A)*** reaccionan

0.870 moles de CH_4 y en la ecuación (B) lo hacen 0.130 moles. Por otra parte, la cantidad de cada especie en el flujo de productos es

Moles de CO = x = 0.87
Moles de H_2 = 4 $- x$ = 3.13
Moles de CO_2 = 1 $- x$ = 0.13
Moles de H_2O = x = 0.87

A continuación se diseña una trayectoria, para fines de cálculo, para ir desde los reactivos, a 600 K, hasta los productos, a 1300 K. Puesto que se tienen disponibles datos para los calores estándares de reacción a 25°C, la trayectoria más conveniente es aquella que incluye las reacciones a 25°C (298.15 K). Lo anterior SC muestra de manera gráfica en el diagrama que aparece más adelante. La línea punteada representa la trayectoria para la cual el cambio de entalpía es AH. Puesto que este cambio de entalpía es independiente de la trayectoria,

AH = AH; + ΔH°_{298} + AH;

Para el cálculo de ΔH°_{298}, es necesario tomar en cuenta las reacciones (A) y (B). Puesto que en (A) reaccionan 0.87 moles de CH_4 y en (B) lo hacen 0.13 moles,

$$\Delta H^\circ_{298} = (0.87)(205\ 813) + (0.13)(164\ 647) = 200\ 460 \text{ J}$$

Productos a 1 bar
y 1300 K
0.87 mol de CO
3.13 moles de H_2
0.13 mol de CO_2
0.87 molde H_2O

A H , '

A H ;

Reactivos a 1 bar
y 600 K
1 mol de CH4
2 moles de H_2O

ΔH°_R

ΔH°_{298}

El cambio de entalpía en los reactivos a medida que éstos son enfriados de 600 K a 298.15 K, está dado por

$$\Delta H^\circ_R = \left(\sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H\right)(298.15 - 600)$$

donde los valores de $\langle C^\circ_{P_i} \rangle_H / R$ son

CH_4: MCPH(298.15,600;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0) $\equiv$ 5.3272
H_2O: MCPH(298.15,600;3.470,1.450E-3,0.0,0.121E+5) $\equiv$ 4.1888

de aquí que

AH; = (8.314)[(1)(5.3272) + (2)(4.1888)](298.15 - 600) = -34 390 J

El cambio de entalpía de los productos a medida que éstos son calentados de 298.15 a 1 300 K, se calcula de manera similar:

$$\Delta H_P^\circ = \left(\sum_i n_i \langle C_{P_i}^\circ \rangle_H\right)(1\,300 - 298.15)$$

donde los valores de $\langle C_{P_i}^\circ \rangle_H / R$ son

```
co:   MCPH(298.15,1300;3.376,0.557E-3,0.0,-0.031E+5) ≡ 3.8131
H2:   MCPH(298.15,1300;3.249,0.422E-3,0.0, 0.083E+5) ≡ 3 6076
CO2:  MCPH(298.15,1300;5.457,1.045E-3,0.0,-1.157E+5) ≡ 5.9935
H2O:  MCPH(298.15,1300;3.470,1.450E-3,0.0,0.121E+5) ≡ 4.6599
```

de donde

AH; = (8.314)[(0.87)(3.8131) + (3.13)(3.6076) + (0.13)(5.9935) + (0.87)(4.6599)]

x (1300 - 298.15) = 161940 J

Por tanto,

AH = -34 390 + 200 460 + 161940 = 328 010 J

El proceso es del tipo de flujo continuo para el que W_s, Az y $\Delta u^2/2$ se suponen despreciables. En consecuencia,

Q = AH = 328 010 J

Este resultado corresponde a la alimentación de 1 mol de CH_4 al reactor, como base del cálculo. El factor de conversión de J mol^{-1} a (Btu)(lb $mol)^{-1}$ es 0.4299. Por consiguiente, tomando como base la alimentación de 1 (lb mol) de CH_4 al reactor, se tiene que

Q = AH = (328 010)(0.4299) = 141 010(Btu)

Ejemplo 4.9 Se prende una caldera con un aceite combustible de alto grado (el cual consiste exclusivamente de hidrocarburos) que tiene un calor estándar de combustión de -43 515 J g^{-1} a 25°C con $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ como productos. La temperatura del combustible y el aire que entran a la cámara de combustión es 25°C. Se supone que el aire es seco. Los gases de chimenea tienen una temperatura de 300°C y su análisis promedio (base seca) es 11.2 por ciento de CO_2, 0.4 por ciento de CO, 6.2 por ciento de O_2 y 82.2 por ciento de N_2. Calcule la fracción del calor de combustión del aceite que se transfiere como calor a la caldera.

SOLUCIÓN Se toman como base 100 moles de gases de chimenea secos, consistentes en

CO_2	11.2 moles
CO	0.4 moles
O_2	6.2 moles
N_2	82.2 moles
Total	100.0 moles

Este análisis, sobre base seca, no toma en cuenta la cantidad de vapor de H_2O presente en los gases de chimenea. La cantidad de H_2O formada por la reacción de combustión se obtiene a partir de un balance de oxígeno. El O_2 proporcionado por cl aire representa el 21 por ciento molar del flujo de aire. El restante 79 por ciento es N_2, el cual pasa por el proceso sin cambio alguno. Por tanto, en 100 moles de gases de chimenea secos aparecen 82.2 moles de N_2 suministrados por el aire, y el O_2 que acompaña a este N_2 es

$$\text{Moles de } O_2 \text{ que entran en el aire} = (82.2)(21/79) = 21.85$$

Sin embargo,

$$\text{Moles de } O_2 \text{ en los gases de chimenea secos} = 11.2 + 0.4/2 + 6.2 = 17.60$$

La diferencia entre estas cifras se encuentra en los moles de O_2 que reaccionan para formar H_2O. Por tanto, sobre una base de 100 moles de gases de chimenea secos,

$$\text{Moles de } H_2O \text{ formados} = (21.85 - 17.60)(2) = 8.50$$

$$\text{Moles de } H_2 \text{ en el combustible} = \text{moles de agua formados} = 8.50$$

La cantidad de C en el combustible está dada por un balance de carbono:

$$\text{Moles de C en los gases de chimenea} = \text{moles de C en cl combustible} = 11.2 + 0.4 = 11.60$$

Las cantidades de C y H_2 juntas dan

$$\text{Masa de combustible quemado} = (8.50)(2) + (11.6)(12) = 156.2 \text{ g}$$

Productos a 1 bar
y 300°C
11.2 moles de CO_2
0.4 mol de CO
8.5 moles de H_2O
6.2 moles de O_2
82.2 moles de N_2

ΔH

ΔH°_P

Reactivos a 1 bar
y 25°C
156.2 g de combustible
21.85 moles de O_2
82.2 moles de N_2

ΔH°_{298}

Si esta cantidad de combustible se quema completamente hasta convertirse en $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ a 25°C, el calor de combustión es

$$\Delta H^\circ_{298} = (-43\ 515)(156.2) = -6\ 797\ 040 \text{ J}$$

Sin embargo, la reacción real no representa una combustión completa, y cl H_2O se forma más como vapor que como líquido. Los 156.2 g de combustible, formados por 11.6 moles de C y 8.5 moles de H_2, están representados por la fórmula empírica

$C_{11.6}H_{17}$. Si se omiten los 6.2 moles de O_2 y los 82.2 moles de N_2 que entran y salen del reactor sin cambio alguno, entonces la reacción puede escribirse como

$$C_{11.6}H_{17}(l) + 15.65O_2(g) \rightarrow 11.2CO_2(g) + 0.4CO(g) + 8.5H_2O(g)$$

La ecuación anterior se obtiene sumando las siguientes reacciones, para las que se conoce el calor de reacción estándar a 25°C:

$$C_{11.6}H_{17}(l) + 15.85O_2(g) \rightarrow 11.6CO_2(g) + 8.5H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -6\ 797\ 040 \text{ J}$$

$$8.5H_2O(l) \rightarrow 8.5H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = (44\ 012)(8.5) = 374\ 102 \text{ J}$$

$$0.4CO_2(g) \rightarrow 0.4CO(g) + 0.2O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = (282\ 984)(0.4) = 113\ 194 \text{ J}$$

La suma de estas reacciones da como resultado la reacción real, y la suma de los valores AH,“,, proporciona el calor de reacción estándar a 25°C:

$$\Delta H^\circ_{298} = -6\ 309\ 740 \text{ J}$$

El proceso real que conduce desde los reactivos a 25°C hasta los productos a 300°C está representado por la línea punteada del diagrama que aparece en este problema. Para calcular el ΔH de este proceso, puede emplearse cualquier trayectoria que se considere conveniente. La trayectoria dibujada con línea continua es una elección lógica, debido a que los cambios de entalpía para estos pasos se calculan con facilidad y porque ya se ha evaluado ΔH°_{298}.

El cambio de entalpía provocado por el calentamiento desde 25°C hasta 300°C de los productos de la reacción es

$$\text{AH;} = \left(\sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H\right)(573.15 - 298.15)$$

donde los valores de $\langle C^\circ_{P_i}\rangle \hat{H}/R$ son

```
CO2:MCPH(298.15,573.15;5.457,1.045E-3,0.0,-1.157E+5) = 5.2352
CO:MCPH(298.15,573.15;3.376,0.557E-3,0.0,-0.031E+5) = 3.6005
H2O:MCPH(298.15,573.15;3.470,1.450E-3,0.0,0.121E+5) = 4.1725
O2:MCPH(298.15,573.15;3.639,0.506E-3,0.0,-0.227E+5) = 3.7267
N2:MCPH(298.15,573.15;3.280,0.593E-3,0.0,0.040E+5) = 3.5618
```

de aquí que

$$\Delta H^\circ_P = (8.314)([11.2)(5.2352) + (0.4)(3.6005) + (8.5)(4.1725) + (6.2)(3.7267) + (82.2)(3.5618)]\ (573.15 - 298.15)$$

$$= 940\ 660 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H^\circ_{298} + AH; = -6\ 309\ 740 + 940\ 660 = -5\ 369\ 080 \text{ J}$$

Puesto que el proceso es de flujo continuo, donde el trabajo de eje y los términos de energía potencial y cinética en el balance de energía [ecuación (2.9)] son cero o despreciables, $\Delta H = Q$. Por tanto, $Q = -5\ 369.08$ kJ, y es la cantidad de calor transferida a la caldera por cada 100 moles de gases de chimenea secos producidos. Esto representa

$$\frac{5\ 369\ 080}{6\ 797\ 040}(100) = 79.0 \text{ por ciento}$$

del calor de combustión del combustible.

En los ejemplos anteriores de reacciones que ocurren aproximadamente a una presión de 1 bar, se ha supuesto tácitamente que los efectos caloríficos de la reacción son los mismos sin importar si los gases son puros o mezclas, un procedimiento que resulta aceptable si las presiones son bajas. Para reacciones a presiones elevadas, éste tal vez no sea el caso y quizá sea necesario tomar en cuenta los efectos de la presión y el mezclado sobre el calor de reacción. En este momento basta decir que dichos efectos son pequeños.

PROBLEMAS

4.1. ¿Cuánto calor se requiere para calentar 10 moles de SO_2 desde 200 hasta 1 100°C a una presión aproximadamente igual a la atmosférica en un intercambiador dc calor de flujo continuo?

4.2. ¿Cuál es el calor que se requiere para calentar 12 moles de propano de 250 a 1 200°C a una presión aproximadamente igual a la atmosférica en un intercambiador dc calor de flujo continuo?

4.3. ¿Cuál es la temperatura final de 10 moles de etileno a los que se les añade 800 kJ de calor en un intercambiador de calor de flujo continuo a una temperatura inicial dc 200°C y una presión aproximadamente igual a la atmosférica?

4.4. ¿Qué temperatura final alcanzan 15 moles de l-buteno inicialmente a 260°C si se les añade la cantidad de 2 500 kJ en un intercambiador de calor de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica?

4.5. ¿Cuál es la temperatura final de 40 (lb mol) [18.14 kg mol] de etileno inicialmente a 500(°F) [260°C] si se les añade 10^6(Btu) [1.055×10^6 kJ] en un intercambiador de calor de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica?

4.6. Si $250(\text{ft})^3(\text{s})^{-1}$ [$7.08 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$] de aire a 122(°F) [50°C], a una presión aproximadamente igual a la atmosférica, se precalientan para un proceso de combustión hasta 932(°F) [500°C], ¿cuál es la rapidez de transferencia de calor requerida?

4.7. ¿Cuánto calor se requiere para calentar 10 000 kg [11.023 (ton)] de $CaCO_3$ a presión atmosférica, de 50°C [122(°F)] hasta 880°C [1 616(°F)]?

4.8. Si la capacidad calorífica de una sustancia está representada de manera correcta por una ecuación de la forma

$$C_P = A + BT + CT^2$$

demuestre que el error resultante, cuando $\langle C_P \rangle_H$ se supone igual a C_P evaluada en la media aritmética de las temperaturas inicial y final, es $C(T_2 - T_1)^2/12$.

4.9. Si la capacidad calorífica de una sustancia está representada de manera correcta por una ecuación de la forma

$$C_P = A + BT + DT^{-2}$$

demuestre que el error resultante, cuando $\langle C_P \rangle_H$ se supone igual a C_P evaluada en la media aritmética de las temperaturas inicial y final, es

$$\frac{D}{T_1 T_2}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1}\right)^2$$

4.10. En la siguiente tabla aparecen los valores de los calores latentes de vaporización en J g^{-1} para varios líquidos puros a 25°C y a una temperatura T_n, que representa el punto de ebullición normal (véase en el apéndice B los valores de éste).

	ΔH^{lv} a 25°C	ΔH^{lv} a T_n
n-pentano	366.3	357.2
n-hexano	366.1	336.7
Benceno	433.3	393.9
lblueno	412.3	363.2
Ciclohexano	392.5	358.2

Para una de estas sustancias, calcule:

a) El valor del calor latente a T_n, de acuerdo con la ecuación (4.19), dado el valor a 25°C.

b) El valor del calor latente a T_n, de acuerdo con la ecuación (4.18).

¿Cuál es el porcentaje en el que estos valores difieren de los que aparecen en la tabla?

4.11. En la siguiente tabla se proporcionan los calores latentes de vaporización en J g^{-1} para varios líquidos puros a 0°C y a una temperatura T_n, que es el punto de ebullición normal (véase en el apéndice B los valores de éstos).

	ΔH^{lv} a 0°C	ΔH^{lv} a T_n
Cloroformo	270.9	246.9
Metano1	1 189.5	1099.5
Tetraclorometano	217.8	194.2

Para una de estas sustancias, calcule:

a) El valor del calor latente a T_n de acuerdo con la ecuación (4.19)) dado el valor a 0°C.

b) El valor del calor latente a T_n de acuerdo con la ecuación (4.18).

¿Cuál es el porcentaje en el que estos valores difieren de los que aparecen en la tabla?

4.12. La tabla 9.1 contiene una lista de las propiedades termodinámicas del líquido y vapor saturados del tetraflouroetano. Utilice las presiones de vapor como función de la temperatura y de los volúmenes de líquido y vapor saturados para calcular el calor latente de vaporización de acuerdo con la ecuación (4.17) para una de las siguientes temperaturas, y compare el resultado con el valor calculado a partir de los datos de entalpía dados en la tabla.

a) 5(°F), *b*) 30(°F), c) 55(°F), *d*) 80(°F), e) 105(°F)

4.13. Calcule la capacidad calorífica de una muestra de gas utilizando la siguiente información: la muestra entra en equilibrio en un matraz a 25°C y 12 1.3 kPa. Después se abre de manera breve una llave de paso, permitiendo que la presión descienda a 101.3 kPa. Con la llave cerrada, se calienta el matraz, regresándolo a 25°C, y se mide la presión, que resulta ser de 104.0 kPa. Determine C_P en J mol^{-1} K^{-1} suponiendo que el gas es ideal y que la expansión del gas en el matraz es reversible y adiabática.

4.14. Existe un método para la determinación del segundo coeficiente virial de una sustancia gaseosa pura que está basado en la ecuación de Clapeyron y que emplea mediciones del calor latente de vaporización ΔH^{lv}, del volumen molar del líquido saturado V^l, y de la presión de vapor P^{sat}. Determine B en cm^3 mol^{-1} para la metil etil cetona (siglas MEK en inglés) a 75°C, a partir de los siguientes datos para esta temperatura:

- $\Delta H^{lv} = 31\ 600$ J mol^{-1}
- $V^l = 96.49$ cm^3 mol^{-1}
- $\ln P^{sat} = 48.157543 - 5\ 622.7/T - 4.70504 \ln T$

  donde P^{sat} está en kPa y T en Kelvin

4.15. Estime el calor estándar de formación del etilbenceno líquido a 25°C.

4.16. La compresión reversible de un mol de gas ideal en un sistema cilindro-pistón da como resultado un aumento en la presión de 1 bar hasta P_2 y un incremento de temperatura de 400 K hasta 950 K. La trayectoria seguida por el gas durante la compresión está dada por

$$PV^{1.55} = \text{constante}$$

y la capacidad calorífica molar del gas está dada por

$$C_P/R = 3.85 + 0.57 \times 10^{-3}T \qquad [T = K]$$

Determine el calor transferido durante el proceso y la presión final alcanzada.

4.17. Si el calor de combustión de la urea, $(NH_2)_2CO(s)$, a 25°C, es 631 660 J mol^{-1} cuando los productos son $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y Na(g), ¿cuál es el calor estándar de formación de la urea a 25°C?

4.18. Determine el calor estándar de cada una de las reacciones siguientes a 25°C:

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

c) $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(l) + NO(g)$

d) $CaC_2(s) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + CaO(s)$

e) $2Na(s) + 2H_2O(g) \rightarrow 2NaOH(s) + H_2(g)$

f) $6NO_2(g) + 8NH_3(g) \rightarrow 7N_2(g) + 12H_2O(g)$

g) $C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \langle(CH_2)_2\rangle O(g)$

h) $C_2H_2(g) + H_2O(g) \rightarrow \langle(CH_2)_2\rangle O(g)$

i) $CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g)$

j) $CO_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$

k) $CH_3OH(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow HCHO(g) + H_2O(g)$

l) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$

m) $H_2S(g) + 2H_2O(g) \rightarrow 3H_2(g) + SO_2(g)$

n) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$

o) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

p) $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$

q) $C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l)$

r) $CH_3CHO(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$

s) $C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l)$

t) $C_2H_5CH{:}CH_2(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + H_2(g)$

u) $C_4H_{10}(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + 2H_2(g)$

v) $C_2H_5CH{:}CH_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + H_2O(g)$

w) $4NH_3(g) + 6NO(g) \rightarrow 6H_2O(g) + 5N_2(g)$

x) $N_2(g) + C_2H_2(g) \rightarrow 2HCN(g)$

y) $C_6H_5.C_2H_5(g) \rightarrow C_6H_5CH{:}CH_2(g) + H_2(g)$

z) $C(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$

4.19. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*a*) a 600°C?

4.20. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*b*) a 500°C?

4.21. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*f*) a 650°C?

4.22. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*i*) a 700°C?

4.23. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*j*) a 590(°F) [310°C]?

4.24. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.181) a 770(°F) [410°C]?

4.25. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*m*) a 850 K?

4.26. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*n*) a 1 350 K?

4.27. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.180) a 800°C?

4.28. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*r*) a 450°C?

4.29. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*t*) a 860(°F) [460°C]?

4.30. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*u*) a 750 K?

4.31. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18~) a 900 K?

4.32. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*w*) a 400°C?

4.33. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.182) a 375°C?

4.34. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción del problema 4.18*y*) a 1 490(°F) [810°C]?

4.35. Desarrolle una ecuación general para el calor estándar de reacción como una función de la temperatura para una de las reacciones dadas en los incisos *a*), b), e), *f*), g), h), *j*), *k*), *l*), *m*), *n*), *o*), *r*), *t*), *u*), *v*), *w*), *x*), *y*) Y *z*) del problema 4.18.

4.36. A partir del metano1 pueden producirse hidrocarburos combustibles mediante reacciones tales como la siguiente, la cual produce 1-hexeno:

$$6CH_3OH(g) \rightarrow C_6H_{12}(g) + 6H_2O(g)$$

Compare el calor estándar de combustión a 25°C del $6CH_3OH(g)$ con el calor estándar de combustión a 25°C del $C_6H_{12}(g)$; en ambos casos, los productos de la reacción son $CO_2(g)$ Y $H_2O(g)$.

4.37. Calcule la temperatura de flama teórica cuando el etileno a 25°C SC quema con

a) La cantidad teórica de aire a 25°C.

b) 25 por ciento de exceso de aire a 25°C.

c) 50 por ciento de exceso de aire a 25°C.

d) 100 por ciento de exceso de aire a 25°C.

e) 50 por ciento de exceso de aire a 500°C.

4.38. ¿Cuál es el calor estándar de combustión del gas n-pentano a 25°C si los productos de la combustión son $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$?

4.39. En una bomba calorimétrica se quema con oxígeno un aceite combustible ligero, cl cual tiene una composición química promedio de $C_{10}H_{18}$. El calor generado medido es 43 960 J g^{-1} para la reacción a 25°C. Calcule el calor estándar de combustión del aceite combustible con $H_2O(g)$ y $CO_2(g)$ como productos. Note que la reacción en la bomba ocurre a volumen constante, produce agua líquida y se lleva a cabo de manera completa.

4.40. Se quema gas metano de manera completa con un 30 por ciento de aire en exceso a presión atmosférica. Tanto el metano como el aire entran al horno a 30°C saturados con vapor de agua, y los gases de chimenea abandonan el horno con una temperatura de 1 500°C. A continuación los gases de chimenea pasan por un intercambiador de calor, del cual salen a 50°C. Tomando como base un mol de

metano, ¿cuánto calor se pierde del horno y cuánto calor se transfiere en el intercambiador?

4.41. Al reactor de una planta de ácido nítrico entra gas amoniaco con un 30 por ciento más de aire seco del que se requiere para la conversión completa del amoniaco en óxido nítrico y vapor de agua. Si los gases entran al reactor a 75°C [167(°F)], si la conversión es del 80 por ciento, si no ocurre ninguna reacción colateral y si el reactor funciona adiabáticamente, ¿cuál es la temperatura de los gases que abandonan el reactor? Suponga que los gases son ideales.

4.42. Una mezcla gaseosa de metano y vapor de agua a presión atmosférica y 500°C se introduce en un reactor donde ocurren las siguientes reacciones:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

El flujo de producto abandona el reactor a 850°C con la siguiente composición (fracciones molares):

$$y_{CO_2} = 0.0275 \qquad y_{CO} = 0.1725 \qquad y_{H_2O} = 0.1725 \qquad y_{H_2} = 0.6275$$

Determine la cantidad de calor añadido al reactor por mol de producto gaseoso.

4.43. Un combustible, con una composición molar de 75 por ciento de metano y 25 por ciento de etano, entra a un horno con un 80 por ciento de exceso de aire a 30°C. Si se transfieren como calor 8×10^5 kJ por kg mol de combustible a los tubos de la caldera, ¿cuál es la temperatura de los gases de chimenea que salen del horno? Suponga que la combustión del combustible es completa.

4.44. El flujo de gas proveniente de un quemador de azufre tiene una composición de 15 por ciento mol de SO_2, 20 por ciento mol de O_2 y 65 por ciento mol de N_2. El flujo de gas entra a un convertidor catalítico, a presión atmosférica y con una temperatura de 400°C, donde el 86 por ciento del SO_2 se oxida a SO_3. Tomando como base un mol del gas que entra al convertidor, ¿cuánto calor debe retirarse del convertidor de modo que los gases producto lo abandonen a 500°C?

4.45. En un proceso de reacción química se introducen gas etileno y vapor de agua a 320°C ya presión atmosférica, en una mezcla equimolar. El proceso produce etanol de acuerdo con la reacción

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$$

El etanol líquido abandona el proceso a 25°C. ¿Cuál es la transferencia de calor asociada con todo el proceso por mol de etanol producido?

4.46. Se produce hidrógeno con la reacción

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

El flujo que se alimenta al reactor es una mezcla equimolar de monóxido de carbono y vapor de agua, la cual entra al reactor a presión atmosférica y una temperatura de 125°C. Si el 60 por ciento del H_2O se convierte en H_2 y si el flujo de producto abandona el reactor a 425°C, ¿cuánto calor debe transferirse desde el reactor?

4.47. Un secador de fuego directo quema aceite combustible con un poder calorífico neto de 19 $000(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. [El poder calorífico ***neto*** se obtiene cuando los productos de

combustión son $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.] La composición del aceite es 85 por ciento de carbono, 12 por ciento de hidrógeno, 2 por ciento de nitrógeno y uno por ciento de agua en peso. Los gases de chimenea abandonan el secador a 400(°F), y un análisis parcial muestra que éstos contienen 3 por ciento mol de CO_2 y 11.8 por ciento mol de CO sobre una base seca. El combustible, el aire y el material a secar entran al secador a 77(°F). Si el aire que entra se encuentra saturado con agua y si se permite una pérdida del 30 por ciento del poder calorífico neto del aceite (incluyendo el calor sensible que se lleva el producto seco), ¿cuánta agua se evapora en el secador por (Ib,) de aceite quemado?

4.48. Una mezcla equimolar de nitrógeno y acetileno ingresa aun reactor de flujo continuo con una temperatura de 25°C y a presión atmosférica. La única reacción que ocurre es

$$N_2(g) + C_2H_2 \rightarrow 2HCN(g)$$

Los gases producto salen del reactor a 600°C y contienen 24.2 por ciento mol de HCN. ¿Cuánto calor se proporciona al reactor por mol de producto gaseoso?

4.49. Se produce cloro mediante la reacción

$$4HCl(g)\ O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

La composición del flujo de alimentación al reactor es 60 por ciento mol de HCl, 36 por ciento mol de O_2 y cuatro por ciento mol de N_2, la cual entra al reactor a 550°C. Si la conversión a HCl es de 75 por ciento y si el proceso es isotérmico, ¿cuánto calor debe transferirse del reactor por cada mol de la mezcla gaseosa que entra en él?

4.50. Se elabora un gas que contiene sólo CO y N_2 pasando una mezcla de gases de chimenea y aire a través de un lecho de carbón incandescente (suponga que el carbón es puro). Las dos reacciones que ocurren de manera completa son:

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

En un caso particular, el gas de chimenea contiene 12.8 por ciento mol de CO, 3.7 por ciento mol de CO_2, 5.4 por ciento mol de O_2 y 78.1 por ciento mol de N_2. La mezcla gas de chimenea/aire es tal que los calores de las dos reacciones se cancelan, por lo que la temperatura del lecho de carbón incandescente es constante. Si esta temperatura es de 875°C, si el flujo de alimentación es precalentado a 875°C y si cl proceso es adiabático, ¿cuál es la razón molar requerida de gas dc chimenea y aire? ¿Cuál es la composición del gas producido?

4.51. La composición de un gas combustible es 94 por ciento mol de metano y seis por ciento mol de nitrógeno. Este gas se quema con un 35 por ciento de exceso de aire en un calentador continuo de agua. El gas combustible y el aire entran secos a 77(°F) [25°C]. El agua se calienta con una rapidez de $75(lb_m)(s)^{-1}$ [34.0 kg s^{-1}] de 77(°F) [25°C] hasta 203(°F) [95°C]. Los gases de chimenea dejan el calentador con una temperatura de 410(°F) [210°C]. Del metano que entra al calentador, el 70 por ciento se quema formando dióxido de carbono y el 30 por ciento se quema produciendo monóxido de carbono. ¿Cuál es la rapidez de flujo volumétrico del gas combustible necesaria si no hay pérdidas de calor hacia los alrededores?

4.52. Xe obtiene un proceso para la producción de 1,3 butadieno a partir de la deshidrogenación catalítica a presión atmosférica del l-buteno, de acuerdo con la reacción

$$C_4H_8(g) \rightarrow C_4H_6(g) + H_2(g)$$

Para suprimir las reacciones colaterales, el flujo de alimentación de l-buteno se diluye con vapor de agua en una relación de 10 moles de vapor por un mol de l-buteno. La reacción se lleva a cabo *isotérmicamente* a 525°C y, a esta temperatura, el 33 por ciento del l-buteno se convierte en 1,3 butadieno. ¿Cuánto calor se transfiere al reactor por mol de l-buteno que entra en él?

CAPÍTULO 5

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La termodinámica trata las transformaciones de la energía y sus leyes describen los límites dentro de los cuales se observa que ocurren dichas transformaciones. La primera ley establece que la energía se conserva en cualquier proceso y no impone ninguna restricción con respecto a la dirección en la que ocurre éste. Sin embargo, la experiencia indica la existencia de esta restricción, cuya formulación completa los fundamentos de la termodinámica y cuya expresión concisa constituye la *segunda* ley.

Las diferencias entre las dos formas de energía, calor y trabajo, proporcionan cierta luz sobre la segunda ley En un balance de energía, el calor y el trabajo se incluyen como términos aditivos simples, lo que implica que una unidad de calor, es decir, un joule, equivale a la misma unidad de trabajo. Aunque lo anterior es válido para el balance de energía, la experiencia muestra que hay diferencias entre el calor y el trabajo en lo que respecta a la calidad. Esta experiencia se resume en los siguientes hechos.

El trabajo se transforma rápidamente en otras formas de energía; por ejemplo, en energía potencial al elevar un peso, en energía cinética mediante la aceleración de una masa o en energía eléctrica por el funcionamiento de un generador. Estos procesos pueden realizarse con una eficiencia en la conversión próxima al 100 por ciento cuando se elimina la fricción, la cual es un proceso disipativo que transforma el trabajo en calor. De hecho, el trabajo se transforma completamente en calor, tal y como lo demostraron los experimentos de Joule.

Por otro lado, todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa del calor en trabajo, o energía mecánica o eléctrica, han fallado. Pese a las mejoras hechas a los aparatos utilizados, la eficiencia en la conversión no excede del 40 por ciento. Estos valores tan bajos llevan a la conclusión de que el calor es una forma de energía intrínsecamente menos útil y, por tanto, menos valiosa que una cantidad igual de trabajo o de energía mecánica o eléctrica.

Si se profundiza todavía más en la experiencia, se sabe que el flujo de calor entre dos cuerpos siempre se da del cuerpo más caliente al más frío y nunca en la dirección opuesta. Este hecho tiene tal importancia que su replanteamiento sirve como una expresión aceptable de la segunda ley

5.1 Enunciados de la segunda ley

Las observaciones descritas anteriormente son resultado de la restricción impuesta por la segunda ley a las direcciones en las que ocurren los procesos reales. Es posible formular muchos enunciados que describan esta restricción y que, por tanto, sirvan como enunciados de la segunda ley. Dos de los más comunes son los siguientes:

1. Ningún equipo puede funcionar de modo tal que su único efecto (en cl sistema y sus alrededores) sea convertir completamente todo el calor absorbido por el sistema en trabajo hecho por el sistema.

2. No existe ningún proceso que consista exclusivamente en la transferencia. de calor de un nivel de temperatura a otro mayor.

El primer enunciado no afirma que el calor no pueda convertirse en trabajo; lo único que el proceso no puede hacer es dejar tanto al sistema como a sus alrededores sin cambio alguno. Considérese un sistema formado por un gas ideal contenido en un cilindro con pistón que se expande de manera reversible a temperatura constante. El trabajo producido puede evaluarse con la expresión $\int P\, dV$ y para un gas ideal, $\Delta U = 0$. Por tanto, de acuerdo con la. primera ley, el calor absorbido por el gas de sus alrededores es igual al trabajo producido por la expansión reversible del gas. A primera vista lo anterior parece ser una contradicción del primer enunciado, ya que en los alrededores el único resultado es la conversión completa de calor en trabajo. Sin embargo, el enunciado de la segunda ley requiere que no exista un cambio en el sistema, requisito que no se cumple.

Este proceso está limitado de otra manera, ya que la presión del gas pronto alcanza la de los alrededores, con lo que la expansión cesa. Por consiguiente, con este método es imposible la producción continua de trabajo a partir del calor. Si se restaura el estado original del sistema con la finalidad de cumplir con las condiciones del primer enunciado, entonces se necesita energía de los alrededores en forma de trabajo para comprimir el gas de regreso a su presión original. Al mismo tiempo se transfiere energía, como calor, a los alrededores para mantener la temperatura constante. Este proceso en sentido inverso requiere, al menos, la cantidad de trabajo ganada con la expansión, razón por la que no se produce trabajo neto. Es evidente entonces que el primer enunciado puede expresarse también como:

la. Es imposible que un proceso cíclico convierta completamente el calor absorbido por un sistema en trabajo hecho por el sistema.

La palabra *cíclico* requiere que el sistema recupere periódicamente su estado original. En el caso del gas contenido dentro de un cilindro con pistón, el ciclo completo está formado por la expansión y la compresión al estado original. Si se repite el proceso, entonces éste se convierte en un proceso cíclico. La restricción a procesos *cíclicos* en el enunciado la toma en cuenta la misma limitación introducida por las palabras *único efecto* del enunciado 1.

La segunda ley no prohíbe la producción de trabajo a partir del calor, pero coloca un límite sobre la fracción de calor que en cualquier proceso cíclico puede convertirse en trabajo. La conversión parcial de calor en trabajo es la base de casi toda la producción comercial de energía.[1] El desarrollo de una expresión cuantitativa para la eficiencia de esta conversión es el siguiente paso en el estudio de la segunda ley

5.2 Máquinas térmicas

El enfoque clásico para la segunda ley se basa en un punto de vista *macroscópico* de las propiedades, independiente de cualquier tipo de conocimiento de la estructura de la materia o comportamiento de las moléculas. Este enfoque surgió del estudio de la máquina *térmica*, que es un dispositivo o máquina que produce trabajo a partir de calor en un proceso cíclico. Un ejemplo de máquina térmica es la planta termoeléctrica, donde el fluido de trabajo (vapor) regresa periódicamente a su estado original. En esta planta, el ciclo (en su forma más sencilla) tiene las siguientes etapas:

1. Agua líquida a temperatura cercana a la del medio ambiente se bombea hacia una caldera a alta presión.

2. La transferencia del calor de un combustible (calor de combustión de un combustible fósil o calor de una reacción nuclear) de la caldera al agua, convirtiéndola en vapor a alta temperatura a la presión de la caldera.

3. Transferencia de energía, como trabajo de eje, del vapor a los alrededores, mediante un dispositivo tal como una turbina, en la cual el vapor se expande hasta la presión y temperatura reducidas.

4. El vapor que queda en la turbina se condensa a temperatura y presión bajas mediante la transferencia de calor al agua de enfriamiento, completando de esta, manera el ciclo.

Las características fundamentales de los ciclos de todas las máquinas térmicas son la absorción de calor a altas temperaturas, el rechazo de éste a una temperatura baja y la producción de trabajo. En el estudio teórico de las máquinas térmicas los dos niveles de temperatura que caracterizan su funcionamiento se mantienen mediante reservas **térmicas,** las cuales pueden imaginarse como cuerpos ca-

[1] Claro está que no se incluyen las energías hidráulica y eólica.

paces de absorber o arrojar una cantidad infinita de calor sin cambio alguno en la temperatura. Durante la operación, el fluido de trabajo de una máquina térmica absorbe calor $|Q_H|$ de la reserva caliente, produce una cantidad neta de trabajo $|W|$, descarta calor $|Q_C|$ hacia una reserva fría y regresa a su estado inicial. Por tanto, la primera ley se reduce a

$$|W| = |Q_H| - |Q_C| \tag{5.1}$$

La **eficiencia *térmica*** de una máquina se define como

$$\eta = \frac{\text{trabajo neto de salida}}{\text{calor de entrada}}$$

así que

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}$$

0

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \tag{5.2}$$

Se utilizan los signos de valor absoluto para hacer las ecuaciones independientes de las convenciones de signo adoptadas para Q y W. Nótese que para que η sea uno (100 por ciento de eficiencia térmica), $|Q_C|$ debe ser cero. Jamás se ha construido una máquina para lo que esto sea cierto; siempre se envía calor a la reserva fría. Este resultado de la experiencia en ingeniería es la base para los enunciados 1 y la de la segunda ley.

Si no es posible que las máquinas térmicas tengan una eficiencia térmica de 100 por ciento, entonces Qqué es lo que determina el límite superior? Ciertamente es de esperarse que la eficiencia térmica de una máquina térmica dependa del grado de reversibilidad de la operación. Por otra parte, una máquina térmica que funcione de una manera completamente reversible es muy especial, y se conoce como ***máquina* de *Carnot***. Las características de esta máquina ideal fueron descritas por primera vez por N. L. S. Carnot[2] en 1824. Las cuatro etapas de las que consta un ciclo de Carnot se llevan a cabo en el orden siguiente:

1. Al inicio el sistema, que se encuentra en equilibrio térmico con una reserva fría a una temperatura T_C, experimenta un proceso adiabático ***reversible*** que hace que su temperatura aumente hasta la de la reserva caliente, que es T_H.

2. El sistema mantiene contacto con la reserva caliente a T_H, y experimenta un proceso isotérmico ***reversible*** durante el cual el calor $|Q_H|$ se absorbe de la reserva caliente.

[2]Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832), ingeniero francés.

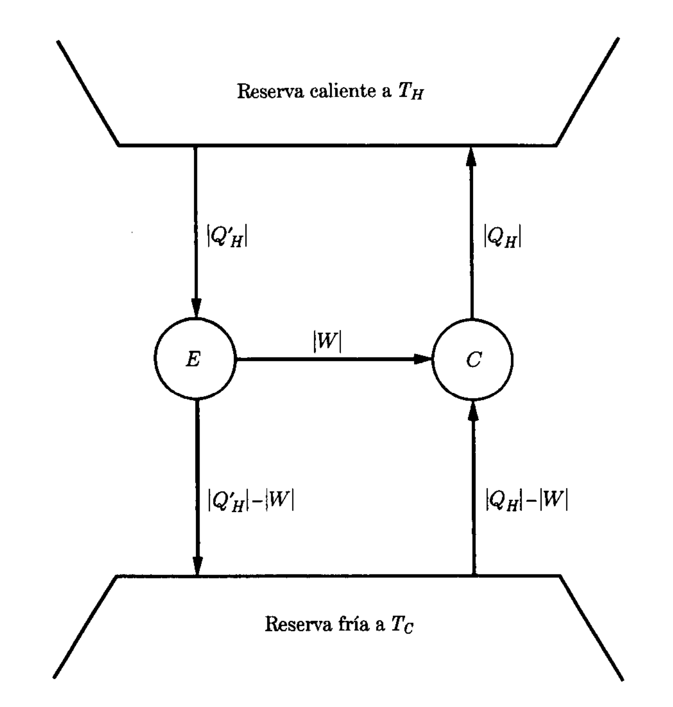


Figura 5.1: Máquina ***E*** operando un refrigerador de Carnot C.

3. El sistema pasa por un proceso adiabático reversible en dirección opuesta a la de la primera etapa, que regresa su temperatura a T_C, esto es, a la de la reserva fría.

4. El sistema se mantiene en contacto con la reserva a T_C y experimenta un proceso isotérmico reversible en dirección opuesta a la de la etapa 2, que lo regresa a su estado inicial con desprendimiento de calor $|Q_C|$ hacia la reserva fría.

Una máquina de Carnot trabaja entre dos reservas de calor de modo tal que toda la absorción de calor se hace a la temperatura constante de la reserva caliente y toda la liberación de calor se lleva a cabo a la temperatura constante de la reserva fría. Cualquier máquina ***reversible*** que trabaje entre dos reservas de calor es una máquina de Carnot; una máquina que funcione con un ciclo diferente debe necesariamente transferir calor a través de diferencias finitas de temperatura y, por tanto, no puede ser reversible.

Puesto que una máquina de Carnot es reversible, puede trabajar en sentido inverso; con esto, el ciclo de Carnot se recorre en dirección opuesta y se convierte en un ciclo de refrigeración para el que las cantidades $|Q_H|$, $|Q_C|$ y $|W|$ son las mismas que las del ciclo de la máquina, pero en dirección opuesta.

El ***teorema de Carnot*** establece que la eficiencia de una máquina térmica que funciona entre dos reservas de calor dados no puede ser mayor que la de una máquina de Carnot. Tal máquina absorbe calor $|Q_H|$ de la reserva caliente, produce

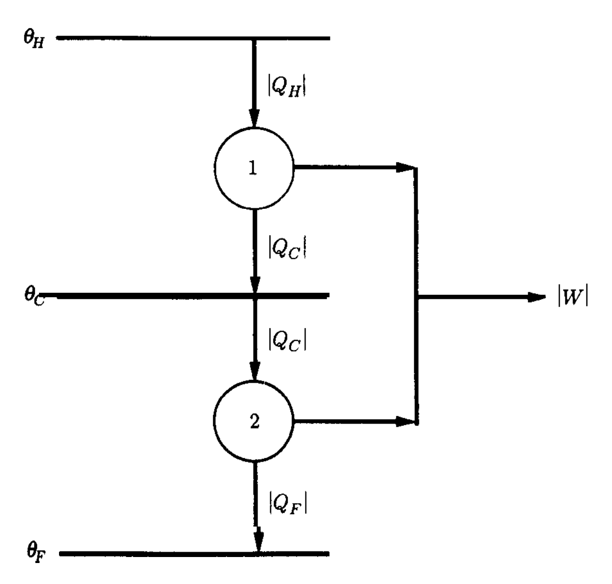


Figura *5.2:* Las máquinas de Carnot 1 y 2 constituyen una tercera máquina de Carnot.

trabajo $|W|$ y libera calor $|Q_C| - |W|$ hacia una reserva fría. Supóngase que existe una máquina *E* con una eficiencia *térmica* mayor que la de una máquina de Carnot que trabaja con las mismas reservas de calor, y que absorbe calor $|Q'_H|$, produce trabajo $|W|$ y libera calor $|Q'_H| - |W|$. Entonces

$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|}$$

de donde

$$|Q_H| > |Q'_H|$$

Supóngase ahora que la máquina *E* opera la de Carnot en sentido opuesto, como un refrigerador de Carnot, tal como se muestra en la figura 5.1. Para la combinación máquina/refrigerador, el calor neto extraído de la reserva fría es

$$|Q_H| - |W| - (|Q'_H| - |W|) = |Q_H| - |Q'_H|$$

El calor neto proporcionado a la reserva caliente también es $|Q_H| - |Q'_H|$. Por tanto, el único resultado de la combinación máquina/refrigerador es la transferencia de calor desde la temperatura T_C hacia una mayor T_H. Puesto que esto es una violación al enunciado 2 de la segunda ley, la premisa original de que la máquina *E* tiene una eficiencia térmica mayor que la de Carnot es por tanto falsa, con lo que queda demostrado el teorema de Carnot. El siguiente corolario del teorema de

Carnot puede demostrarse de manera similar: todas las máquinas de Carnot que funcionan entre reservas de calor con el mismo par de temperaturas, tienen la misma eficiencia térmica. Estos resultados señalan que la eficiencia térmica de una máquina de Carnot depende exclusivamente de las temperaturas T_H y T_C y no de la sustancia de trabajo de la máquina.

5.3 Escalas de temperatura termodinámica

En la presentación anterior se identificaron los niveles de temperatura mediante la escala de Kelvin, establecida con termometría de gas ideal. Esto no impide aprovechar la ventaja que ofrece la máquina de Carnot para establecer una escala de temperatura ***termodinámica*** que sea en verdad independiente de las propiedades de cualquier sustancia. Sea θ la temperatura en alguna escala empírica que identifica los niveles de temperatura de manera correcta. Considérense ahora dos máquinas dc Carnot, una funcionando entre una reserva de calor con una temperatura θ_H y una reserva fría con temperatura θ_C, y la otra trabajando entre la reserva que está a θ_C y otra reserva aún más fría a temperatura θ_F, como se muestra en la fígura 5.2. El calor emitido por la primera máquina, $|Q_C|$, es absorbido por la segunda; por tanto, al funcionar juntas las dos máquinas constituyen una tercera máquina de Carnot que absorbe calor $|Q_H|$ de la reserva cuya temperatura es θ_H y libera calor $|Q_F|$ a la reserva que tiene una temperatura θ_F. De acuerdo con el teorema de Carnot, la eficiencia térmica de la primera máquina es una función de θ_H y θ_C:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \phi(\theta_H, \theta_C)$$

Al reacomodar esta expresión se tiene que

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{1}{1 - \phi(\theta_H, \theta_C)} = f(\theta_H, \theta_C) \tag{5.3}$$

donde f es una función no conocida.

Para las otras dos máquinas, se aplican ecuaciones que tienen la misma forma funcional:

$$\frac{|Q_C|}{|Q_F|} = f(\theta_C, \theta_F)$$

Y

$$\frac{|Q_H|}{|Q_F|} = f(\theta_H, \theta_F)$$

Al dividir la segunda de estas ecuaciones por la primera, se obtiene lo siguiente

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{f(\theta_H, \theta_F)}{f(\theta_C, \theta_F)}$$

La comparación de esta ecuación con la (5.3) muestra que la temperatura arbitraria θ_F debe cancelarse del cociente que aparece en el miembro derecho, con lo que se llega a

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|}=\frac{\psi(\theta_H)}{\psi(\theta_C)} \tag{5.4}$$

donde ψ es otra función desconocida.

El miembro derecho de la ecuación (5.4) es el cociente de ψ evaluada en dos temperaturas termodinámicas; cada una de las ψ están relacionadas entre sí del mismo modo que los valores absolutos de los calores absorbidos y desprendido de una máquina de Carnot que trabaja entre dos reservas que tengan dichas temperaturas, con independencia de las propiedades de cualquier sustancia. Sin embargo, la ecuación (5.4) todavía deja abierta la selección arbitraria de una temperatura empírica representada por θ; una vez que se hace la elección, entonces es necesario determinar la función ψ. Si θ se escoge como la temperatura Kelvin T, entonces la ecuación (5.4) se convierte en

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|}=\frac{\psi(T_H)}{\psi(T_C)} \tag{5.5}$$

5.4 Temperatura termodinámica y la escala de gas ideal

El diagrama PV de la figura 5.3 muestra el ciclo recorrido por un gas ideal que sirve como fluido de trabajo en una máquina de Carnot. El ciclo consta de cuatro etapas reversibles:

1. $a \to b$ Compresión adiabática hasta que la temperatura aumente desde T_C hasta T_H.
2. $b \to c$ Expansión isotérmica hasta un punto arbitrario c con absorción de calor $|Q_H|$.
3. $c \to d$ Expansión adiabática hasta que la temperatura disminuya a T_C.
4. $d \to a$ Compresión isotérmica hasta el estado inicial con desprendimiento de calor $|Q_C|$.

De la ecuación (3.18), para las etapas isotérmicas $b \to c$ y $d \to a$,

$$|Q_H| = RT_H \ln\frac{V_c}{V_b} \qquad \text{y} \qquad |Q_C| = RT_C \ln\frac{V_d}{V_a}$$

Por consiguiente,

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|}=\frac{T_H}{T_C}\,\frac{\ln(V_c/V_b)}{\ln(V_d/V_a)} \tag{5.6}$$

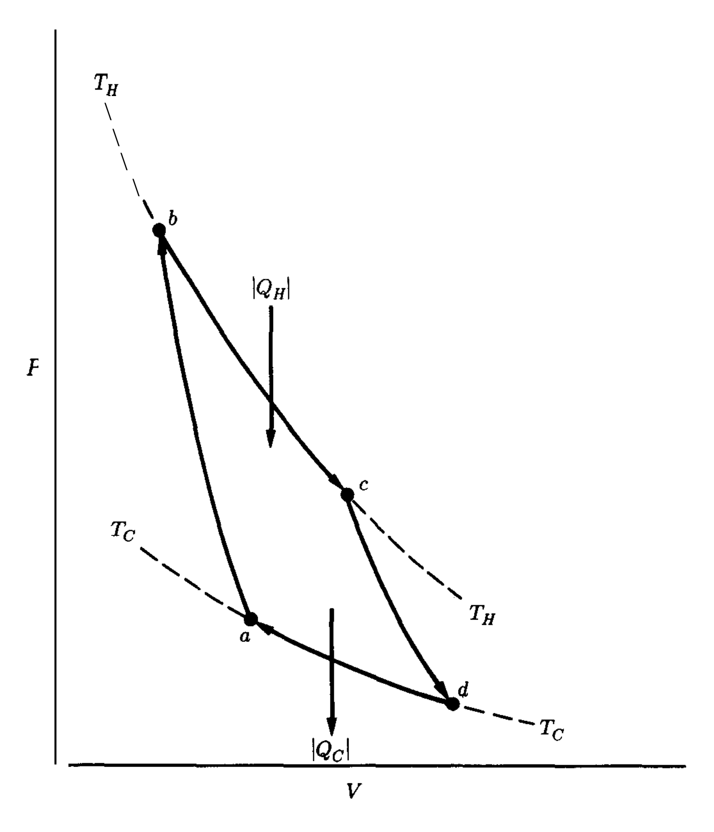


Figura 5.3: Diagrama ***PV*** que muestra el ciclo de Carnot de un gas ideal.

Para un proceso adiabático, la ecuación (3.20) puede escribirse como

$$\frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$$

Para la etapa $a \rightarrow b$, y después de integrar,

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln\frac{V_a}{V_b}$$

De manera similar, para la etapa $c \rightarrow d$,

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln\frac{V_d}{V_c}$$

Puesto que los miembros izquierdos de estas dos ecuaciones son idénticos,

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

La expresión también puede escribirse como

$$\ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a}$$

Con esto, la ecuación (5.6) se convierte en

$$\boxed{\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}} \tag{5.7}$$

La comparación de este resultado con la ecuación (5.5) proporciona la relación funcional más simple posible para ψ, esto es, $\psi(T) = T$. Por tanto, puede concluirse que la escala de temperatura Kelvin, basada en las propiedades de los gases ideales, es de hecho una escala termodinámica, independiente de las características de cualquier sustancia particular. Al sustituir la ecuación (5.7) en la (5.2), se tiene que

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}} \tag{5.8}$$

Las ecuaciones (5.7) *y (5.8) se* conocen como ***ecuaciones de Carnot.*** En la ecuación (5.7) el valor más pequeño posible de $|Q_C|$ es cero; el valor que corresponde a T_C es el cero absoluto de temperatura de la escala Kelvin. Tal como se mencionó en la sección 1.4, esto sucede a -273.15%. La ecuación (5.8) muestra que la eficiencia térmica de una máquina de Carnot puede tender a uno, sólo cuando T_H tiende a infinito o T_C lo hace hacia cero. Ninguna de estas condiciones es posible en la tierra; por consiguiente, todas las máquinas térmicas trabajan con eficiencias menores que la unidad. Las reservas frías disponibles en la naturaleza son la atmósfera, los lagos y ríos, y los océanos, para los que $T_C \simeq 300$ K. Las reservas calientes son objetos tales como los hornos donde la temperatura se mantiene debido a la combustión de combustibles fósiles y a la fisión de elementos radiactivos de reactores nucleares. Para estas fuentes prácticas de calor, $T_H \simeq 600$ K. Con estos valores,

$$\eta = 1 - \frac{300}{600} = 0.5$$

Éste constituye un límite práctico para la eficiencia térmica de una máquina de Carnot; las máquinas térmicas reales son irreversibles, y sus eficiencias térmicas rara vez son mayores que 0.35.

Ejemplo 5.1 Una planta termoeléctrica de potencia de **800 000 kW** genera vapor de agua a **585** K y libera calor a un río a **295 K.** Si la eficiencia térmica de la planta es **70** por ciento del máximo valor posible, ¿cuánto calor se transfiere al río?

SOLUCIÓN La máxima eficiencia térmica posible está dada por la ecuación (5.8). Si se toma a T_H como la temperatura a la que se genera el vapor y a T_C como la temperatura del río, entonces

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{295}{585} = 0.4957$$

Entonces la eficiencia térmica real es

$$\eta = (0.7)(0.4957) = 0.3470$$

Por definición,

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|}$$

Si se sustituye $|Q_H|$ por la ecuación (5.1),

$$\eta = \frac{|W|}{|W| + |Q_C|}$$

expresión que puede resolverse para $|Q_C|$:

$$|Q_C| = \left(\frac{1-\eta}{\eta}\right)|W|$$

de aquí que

$$|Q_C| = \left(\frac{1-0.347}{0.347}\right)(800\ 000) = 1505\ 500 \text{ kW}$$

o

$$|Q_C| = 1\ 505\ 500 \text{ kJ s}^{-1}$$

Esta cantidad de calor aumentaría la temperatura de un río de tamaño moderado en varios grados Celsius.

5.5 Entropía

La ecuación (5.7) para una máquina de Carnot puede escribirse como

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

Si las cantidades de calor se refieren a la máquina (en lugar de ser las de las reservas de calor), el valor numérico de $|Q_H|$ es positivo y el de $|Q_C|$ es negativo. Por tanto, la ecuación equivalente escrita sin signos de valor absoluto es

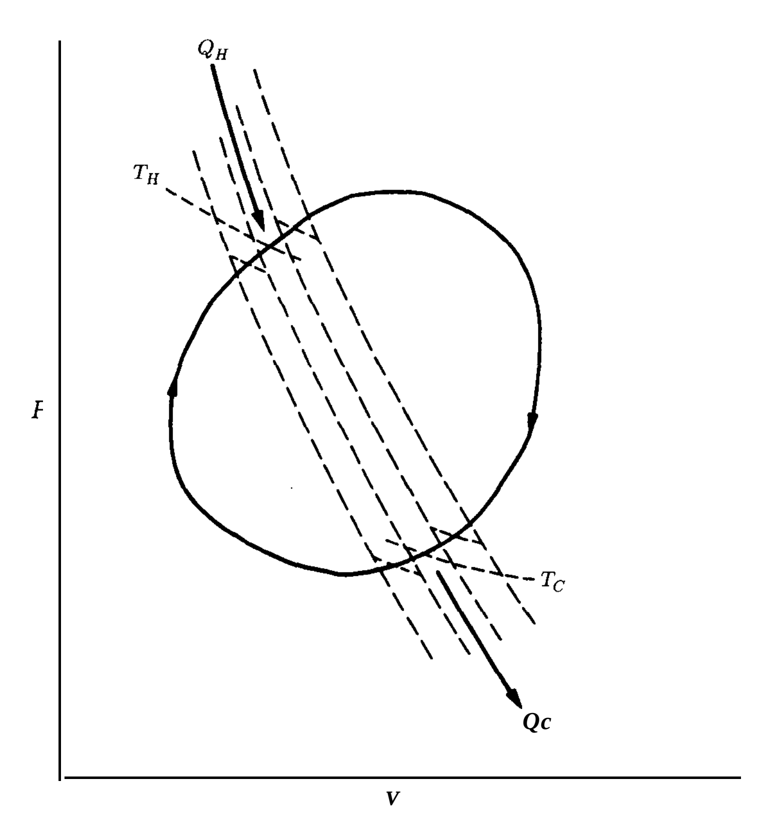


Figura 5.4: Proceso cíclico arbitrario dibujado en un diagrama PV.

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{-Q_C}{T_C}$$

o

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \tag{5.9}$$

Es así que para un ciclo completo de una máquina de Carnot, la suma de las dos cantidades Q/T, asociadas con la absorción y eliminación de calor por el fluido de trabajo de la máquina, es cero. Puesto que el fluido de trabajo de una máquina de Carnot regresa periódicamente a su estado inicial, propiedades tales como la temperatura, la presión y la energía interna regresan a sus valores iniciales aun cuando ellas cambien de una etapa del ciclo a otra. La característica principal de una propiedad es que la suma de sus cambios es cero para cualquier ciclo completo. Por tanto, la ecuación (5.9) sugiere la existencia de una propiedad cuyos cambios están dados aquí por las cantidades Q/T.

Lo anterior puede comprenderse mejor si se estudia un proceso cíclico reversible como el mostrado por el diagrama **PV** de la figura 5.4, donde la curva cerrada representa una trayectoria arbitraria seguida por un fluido arbitrario. A continuación se divide toda el área delimitada en una serie de curvas adiabáticas reversibles; puesto que las curvas no pueden intersectarse (véase problema 5.1), entonces pueden dibujarse con una cercanía arbitraria entre ellas. La figura muestra unas cuantas de estas curvas como líneas punteadas. El siguiente paso es unir las curvas adiabáticas adyacentes con dos isotermas cortas reversibles que aproximen la curva del ciclo general lo más que se pueda. Es evidente que la aproximación mejora a medida que el espacio entre las curvas adiabáticas es menor y, si se hace la separación arbitrariamente pequeña, entonces la aproximación al ciclo original puede hacerse en la medida en que se desee. Cada par de curvas adiabáticas adyacentes junto con las isotermas que las unen representan un ciclo de Carnot para el que se aplica la ecuación (5.9).

Cada ciclo tiene su propio par de isotermas T_H y T_C y las cantidades de calor Q_H y Q_C asociados con él. Esto se indica en la figura 5.4 para un ciclo representativo. Cuando el espacio entre las curvas adiabáticas es muy pequeño, las etapas isotérmicas son infinitesimales y las cantidades de calor se convierten en dQ_H y dQ_C, con lo que la ecuación (5.9) puede escribirse como

$$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0$$

En esta ecuación, T_H y T_C son las temperaturas absolutas a las cuales se transfieren las cantidades de calor dQ_H y dQ_C hacia o desde el fluido del proceso cíclico. La integración proporciona la suma de todas las cantidades dQ/T para el ciclo completo:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \tag{5.10}$$

donde el círculo en el signo de la integral significa que la integración se hace sobre un ciclo completo, y el subíndice "rev" señala que la ecuación es válida sólo para ciclos reversibles.

Es así como la suma de las cantidades dQ_{rev}/T es cero para cualquier serie de procesos reversibles que hagan que un sistema experimente un proceso cíclico. Por tanto, puede inferirse la existencia de una propiedad del sistema cuyos cambios diferenciales están dados por estas cantidades. Esta propiedad es la *entropía* y sus cambios diferenciales se establecen mediante

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T} \tag{5.11}$$

donde S^t es la entropía total (más que molar) del sistema. Alternativamente,

$$\boxed{dQ_{rev} = T dS^t} \tag{5.12}$$

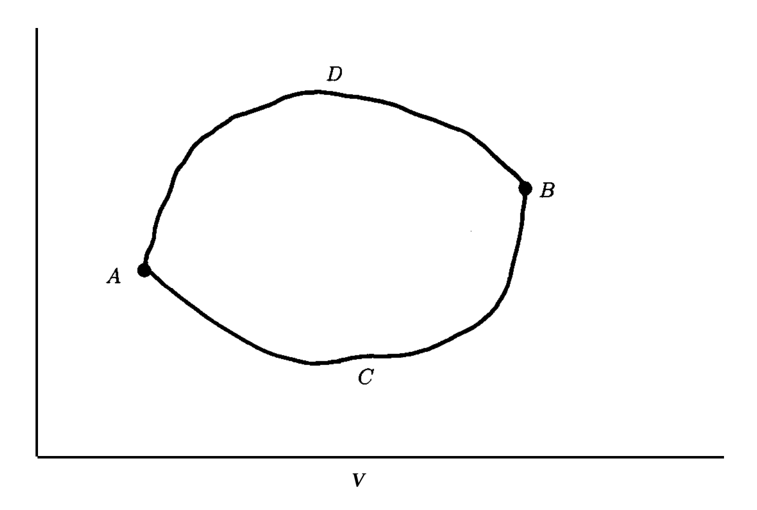


Figura 5.5: Par de trayectorias reversibles que unen los estados de equilibrio *A y B.*

Los puntos A y B del diagrama PV de la figura 5.5 representan dos estados de equilibrio de un fluido particular, unidos por dos procesos reversibles arbitrarios a lo largo de las trayectorias *ACB y ADB.* Al integrar la ecuación (5.11) para cada trayectoria, se tiene que

$$\Delta S^t = \int_{ACB} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Y

$$\Delta S^t = \int_{ADB} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

donde, de acuerdo con la ecuación (5. 10), las dos integrales deben ser iguales. Por tanto, se concluye que ΔS^t es independiente de la trayectoria y representa un cambio en la propiedad dado por $S^t_B - S^t_A$.

Si el fluido cambia del estado A al estado B mediante un proceso irreversible, el cambio de entropía debe seguir siendo $\Delta S^t = S^t_B - S^t_A$, pero los experimentos muestran que este resultado no está dado por $\int dQ/T$ evaluada para el propio proceso irreversible, debido a que el cálculo de los cambios de entropía con esta integral debe hacerse en general a lo largo de trayectorias reversibles.

Sin embargo, el cambio de entropía de una reserva de calor siempre está dado por Q/T, donde Q es la cantidad de calor transferido hacia o desde la reserva a temperatura T, sin importar si la transferencia es reversible o irreversible. La explicación de lo anterior es que el efecto de la transferencia de calor sobre una reserva de calor es el mismo, sin importar la temperatura de la fuente o destino del calor.

Cuando un proceso es reversible y adiabático, $dQ_{\text{rev}} = 0$; entonces, de acuerdo con la ecuación (5.11), $dS^t = 0$. Por tanto, la entropía de un sistema es cons-

tante durante un proceso adiabático reversible, y se dice entonces que el proceso es ***isen trópico.***

El estudio de la antropía hecho hasta el momento puede resumirse de la siguiente manera:

1. El cambio de entropía de cualquier sistema que experimenta un proceso reversible se obtiene integrando la ecuación (5.11):

$$\Delta S^t = \int \frac{dQ_{rev}}{T} \tag{A}$$

2. Cuando un sistema experimenta un proceso irreversible de un punto de equilibrio a otro, el cambio de entropía del sistema ΔS^t debe ser evaluado con la aplicación de la ecuación ***(A)*** para ***un proceso reversible elegido arbitrariamente*** que produzca el mismo cambio de estado que el proceso real. La integración no se realiza sobre la trayectoria irreversible. Puesto que la entropía es una función de estado, los cambios de entropía de los procesos reversible e irreversible son los mismos.
3. La entropía es precisamente útil debido a que es una función de estado o propiedad. Debe su existencia a la segunda ley, a partir de la cual aparece de la misma manera en que la energía interna aparece de la primera ley

En el caso especial de un proceso ***mecánicamente reversible*** (sección 2.9), la evaluación correcta del cambio de entropía del sistema se hace al aplicar la integral $\int dQ/T$ al proceso real, aun cuando la ***transferencia de*** calor entre el sistema y sus alrededores sea irreversible. La explicación es que resulta irrelevante, en lo que al sistema se refiere, si la diferencia de temperatura que provoca la transferencia de calor es diferencial (lo que hará que el proceso sea reversible) o finita. El cambio de entropía de un sistema ***provocado por la transferencia de*** calor siempre puede calcularse con la integral $\int dQ/T$, sin importar si dicha transferencia es reversible o irreversible. Sin embargo, cuando un proceso es irreversible debido a diferencias finitas de otras fuerzas impulsoras, tales como la presión, el cambio de entropía se debe no sólo a la transferencia de calor, así que para el cálculo de ésta será necesario proponer un proceso reversible que logre el mismo cambio de estado.

Esta introducción a la entropía a través de una consideración de las máquinas de calor es el enfoque clásico, el cual sigue de manera cercana el desarrollo histórico del concepto. En la sección 5.9 se considera de manera breve un enfoque complementario basado en conceptos moleculares y en la mecánica estadística.

5.6 Cambios de entropía de un gas ideal

La primera ley, escrita para un mol o unidad de masa de fluido, es

$$dU = dQ + dW$$

Para un proceso reversible, esta expresión se convierte en

$$dU = dQ_{rev} - P\,dV$$

Por la definición de entalpía,

$$H = U + PV$$

de aquí que

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

Al sustituir dU,

$$dH = dQ_{rev} - P\,dV + P\,dV + V\,dP$$

o

$$dQ_{rev} = dH - V\,dP$$

Para un gas ideal, se hacen las sustituciones $dH = C_P^{gi}\,dT$ y $V = RT/P$; entonces, al dividir por T,

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = C_P^{gi}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P}$$

Como resultado de la ecuación (5.11), puede escribirse

$$dS = C_P^{gi}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P}$$

o

$$\frac{dS}{R} = \frac{C_P^{gi}}{R}\frac{dT}{T} - d\ln P \tag{5.13}$$

donde S es la entropía molar de un gas ideal. La integración desde un estado inicial en condiciones T_0 y P_0 hasta un estado final con condiciones T y P es

$$\boxed{\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_0}^{T}\frac{C_P^{gi}}{R}\frac{dT}{T} - \ln\frac{P}{P_0}} \tag{5.14}$$

Aunque esta ecuación se *obtuvo* para un proceso reversible, relaciona únicamente propiedades y es independiente del proceso que provoca el cambio de estado. Por

tanto, es una ecuación general para el cálculo de los cambios de entropía de un gas ideal.

Ejemplo 5.2 Para un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, que experimenta un proceso adiabático reversible (y por tanto, isentrópico), ya se había deducido anteriormente que

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \tag{3.23}$$

Demuestre que esta expresión también puede obtenerse al aplicar la ecuación (5.14) con AS = 0.

SOLUCIÓN Puesto que C_P^{gi} es constante, la ecuación (5.14) puede escribirse como

$$0=\ln\frac{T_2}{T_1}-\frac{R}{C_P^{gi}}\ln\frac{P_2}{P_1}$$

de donde

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_P^{gi}} \tag{A}$$

Para un gas ideal, la ecuación (3.17) da lo siguiente

$$C_P^{gi}=C_V^{gi}+R$$

Después de dividir por C_P^{gi}, esta expresión se convierte en

$$1=\frac{C_V^{gi}}{C_P^{gi}}+\frac{R}{C_P^{gi}}=\frac{1}{\gamma}+\frac{R}{C_P^{gi}}$$

donde $\gamma = C_P^{gi} / C_V^{gi}$. Al resolver para R/ C_P^{gi},

$$\frac{R}{C_P^{gi}}=\frac{\text{y-l}}{\gamma}$$

La expresión anterior transforma la ecuación *(A)* en la ecuación (3.23).

La ecuación (4.4) para la capacidad calorífica molar C_P^{gi}, como función de la temperatura, permite la integración del primer término del miembro derecho de la ecuación (5.14). El resultado puede expresarse de manera conveniente como

$$\int_{T_0}^{T}\frac{C_P^{gi}}{R}\frac{dT}{T}=A\ln\tau+\left[BT_0+\left(CT_0^2+\frac{D}{\tau^2T_0^2}\right)\left(\frac{\tau+1}{2}\right)\right](\tau-1) \tag{5.15}$$

donde

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

Puesto que con frecuencia es necesario evaluar esta integral, en el apéndice D se incluyen programas de computadora que proporcionan los valores de la función dada por la ecuación (5.15). Para fines computacionales, el nombre de esta función es

```
ICPS(TO,T;A,B,C,D)
```

Los programas de computadora también calculan una capacidad calorífica promedio definida como

$$\langle C_P^{gi} \rangle_S = \frac{\int_{T_0}^{T} C_P^{gi} dT/T}{\ln(T/T_0)} \tag{5.16}$$

En este caso, el subíndice "S" denota un valor promedio específico para los cálculos de entropía. Por tanto, la división de la ecuación (5.15) por ln(T/T_0) o $\ln \tau$ da como resultado

$$\frac{\langle C_P^{gi} \rangle_S}{R} = A + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \left(\frac{\tau - 1}{\ln \tau} \right) \tag{5.17}$$

Para fines computacionales, el nombre de esta función es

```
MCPS(TO,T;A,B,C,D)
```

Al resolver la integral de la ecuación 5.16 se tiene que

$$\int_{T_0}^{T} C_P^{gi} \frac{dT}{T} = \langle C_P^{gi} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0}$$

con lo que la ecuación (5.14) se convierte en

$$\boxed{\frac{\Delta S}{R} = \frac{\langle C_P^{gi} \rangle_S}{R} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{P}{P_0}} \tag{5.18}$$

Esta forma de la ecuación para los cambios de entropía de un gas ideal puede ser útil cuando se requiere hacer cálculos iterativos.

Ejemplo 5.3 Se tiene gas metano a 550 K y 5 bar. El gas experimenta una expansión adiabática reversible **hasta** una presión de 1 bar. Suponiendo que el metano bajo estas condiciones se comporta como un gas ideal, ¿cuál es la temperatura final?

SOLUCIÓN Para este proceso, AS = 0, y la ecuación (5.18) se convierte en

$$\frac{\langle C_P^{gi} \rangle_S}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \frac{1}{5} = -1.6094$$

Puesto que ($C_P^{gi} \rangle_S$ depende de T_2, la ecuación se reescribe para obtener una solución iterativa:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{-1.6094}{\langle C_P^{gi} \rangle_S / R}$$

de aquí que

$$T_2 = T_1 \, exp \left(\frac{-1.6094}{\langle C_P^{gi} \rangle s / R} \right) \qquad (A)$$

El termino ($C_P^{gi} \rangle_S / R$ está dado por la ecuación (5.17) con las constantes tomadas de la tabla C.l:

```
MCPS(550,T2;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0)
```

Con un valor inicial de $T_2 < 550$, se calcula un valor de ($C_P^{gi} \rangle_S / R$ para sustituirlo en la ecuación *(A)* . . Con esto se obtiene un nuevo valor de T_2 a partir del cual vuelve a calcularse ($C_P^{gi} \rangle_S / R$, y el proceso continúa hasta que se obtiene la convergencia en el valor final de T_2 = 411.34 K.

5.7 Enunciado matemático de la segunda ley

Considérense dos reservas de calor, una a temperatura T_H y la segunda a una temperatura menor T_C. Sea | Q | la cantidad de calor transferida de la reserva más caliente a la más fría. El cambio de entropía de la reserva que tiene la temperatura T_H *es*

$$\Delta S_H^t = \frac{-|Q|}{T_H}$$

mientras que el cambio de entropía de la reserva que está a temperatura T_C es

$$\Delta S_C^t = \frac{|Q|}{T_C}$$

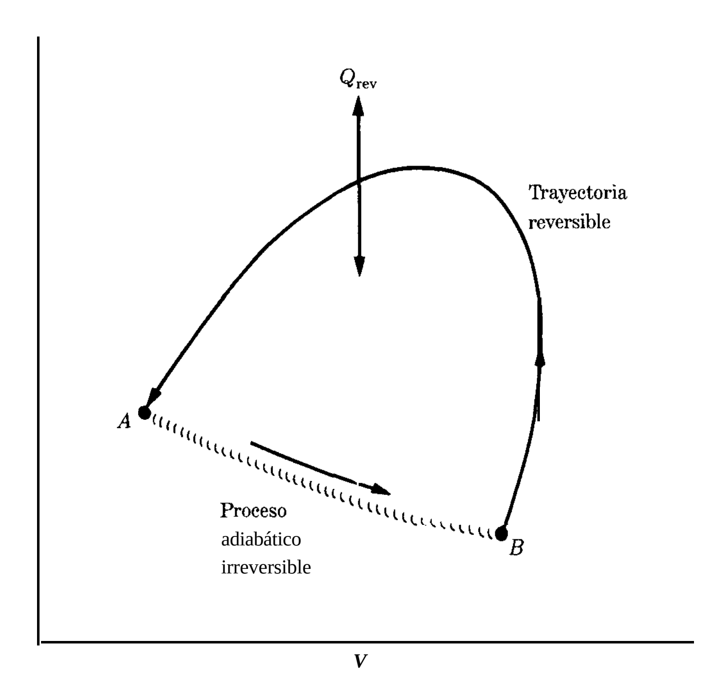


Figura 5.6: Ciclo que contiene un proceso adiabático irreversible de A a ***B.***

La suma de estos cambios de entropía es

$$\Delta S_{total} = AS:, + \Delta S_C^t = \frac{-|Q|}{T_H} + \frac{|Q|}{T_C}$$

0

$$\Delta S_{total} = |Q| \left(\frac{TH - T_C}{T_H T_C} \right)$$

Puesto que $T_H > T_C$, el cambio de entropía *total* resultante de este proceso irreversible es positivo. Nótese también que ΔS_{total} se vuelve más pequeña a medida que la diferencia $T_H - T_C$ es más pequeña. Cuando T_H es sólo infinitesimalmente mayor que T_C, la transferencia de calor es reversible y ΔS_{total} tiende a cero. Por tanto, para el proceso de transferencia irreversible de calor, ΔS_{total} siempre es positivo, y tiende a cero a medida que el proceso se convierte en reversible.

Considérese ahora un proceso adiabático donde no hay transferencia de calor, En el diagrama PV de la figura 5.6 está representada la expansión adiabática ***irreversible*** de un mol de fluido, desde un estado de equilibrio inicial en el punto A hasta un estado de equilibrio final en el punto ***B.*** Ahora supóngase que el fluido recupera su estado inicial mediante un proceso ***reversible.*** Si el proceso inicial da como resultado un cambio en la entropía del fluido, entonces debe existir una transferencia de calor durante el proceso de restauración reversible tal que

$$\Delta S^t = S_A^t - S_B^t = \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T}$$

El proceso irreversible original junto con el proceso de restauración reversible constituyen un ciclo para el que $\Delta U = 0$, y donde el trabajo realizado es

$$-W = -W_{irr} - W_{rev} = Q_{rev} = \int_B^A dQ_{rev}$$

Sin embargo, de acuerdo con el enunciado la de la segunda ley, Q_{rev} no puede dirigirse *hacia* el sistema ya que entonces el ciclo sería un proceso donde el calor sc transforma completamente en trabajo. Por tanto, $\int dQ_{rev}$ es negativa, y sc desprende entonces que $S_A^t - S_B^t$ también es negativo; de aquí que $S_B^t > S_A^t$. Puesto que el proceso original irreversible es adiabático ($\Delta S_{alr} = 0$), el cambio en la entropía total del sistema y sus alrededores como resultado del proceso es $\Delta S_{total} = S_B^t - S_A^t > 0$.

Al llegar a este resultado, la hipótesis es que el proceso irreversible original da como resultado un cambio en la entropía del fluido. Si se supone que el proceso original no produce cambio de entropía en el fluido, entonces es posible restaurar el estado original del sistema mediante un proceso adiabático reversible simple. Este ciclo se lleva a cabo sin transferencia de calor y, por tanto, sin trabajo neto. De esta manera el sistema recupera su estado original, sin dejar ningún cambio en otras partes, y esto a su vez implica que el proceso original es reversible mas que irreversible.

Es así como se obtiene el mismo resultado para un proceso adiabático como para la transferencia directa de calor: AS$_{total}$ siempre es positivo, tendiendo a cero como límite cuando el proceso se vuelve reversible. Esta misma conclusión puctlc demostrarse para cualquier proceso, lo que conduce a la ecuación general:

$$\boxed{\Delta S_{total} \geq 0} \tag{5.19}$$

Éste ***es el enunciado matemático de la segunda*** ley, que afirma que cualquier proceso avanza en una dirección tal que el cambio de entropía *total* asociado con él es positivo, donde el valor límite cero lo alcanza sólo un proceso rcvcrsiblc. Por consiguiente, no es posible tener un proceso para el que la entropía total disminuya.

Considérese de nuevo una máquina térmica cíclica que toma calor $|Q_H|$ dc una reserva de calor a temperatura T_H, y elimina calor $|Q_C|$ a otra reserva a temperatura T_C. Puesto que la máquina opera por ciclos, ésta no experimenta cambios netos en sus propiedades. Por tanto, el cambio de entropía total del proceso es la suma de los cambios de entropía de las reservas de calor:

$$\Delta S_{total} = \frac{-|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C}$$

El trabajo producido por la máquina es

$$|W| = |Q_H| - |Q_C| \tag{5.1}$$

Al eliminar $|Q_C|$ de estas ecuaciones y resolver para $|W|$ se obtiene lo siguiente

$$|W| = -T_C \Delta S_{\text{total}} + |Q_H| \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

La expresión anterior es la ecuación general para el trabajo de una máquina térmica que funciona entre dos niveles de temperatura. El trabajo de salida mínimo es cero, y se obtiene cuando la máquina es totalmente ineficiente y el proceso degenera en una transferencia de calor irreversible y simple entre las dos reservas de calor. En este caso, la solución para ΔS_{total} proporciona la ecuación obtenida al inicio de esta sección. El trabajo máximo se obtiene cuando la máquina es reversible, en cuyo caso $\Delta S_{\text{total}} = 0$, con lo que la ecuación se reduce al segundo término del miembro derecho, que es el trabajo de una máquina de Carnot.

Ejemplo 5.4 Una pieza de acero fundido [$C_P = 0.5$ kJ kg^{-1} K^{-1}] con un peso de 40 kg y una temperatura de 450°C se templa con 150 kg de aceite [$C_P = 2.5$ kJ kg^{-1} K^{-1}] a 25°C. Si no existen pérdidas de calor, ¿cuál es el cambio de entropía de (a) el acero fundido, (b) el aceite y (c) de ambos considerados como un todo?

SOLUCIÓN La temperatura final t del aceite y el acero fundido se obtiene mediante un balance de energía. Puesto que el cambio de energía del aceite y el acero fundido juntos debe ser cero,

$$(40)(0.5)(t - 450) + (150)(2.5)(t - 25) = 0$$

La solución es $t = 46.52$°C.

a) Cambio de entropía del acero fundido:

$$m\,\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = m \int \frac{C_P dT}{T} = mC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$m\,\Delta S = (40)(0.5) \ln \frac{273.15 + 46.52}{273.15 + 450} = -16.33 \text{ kJ K}^{-1}$$

b) Cambio de entropía del aceite:

$$\Delta S^t = (150)(2.5) \ln \frac{273.15 + 46.52}{273.15 + 25} = 26.13 \text{ kJ K}^{-1}$$

c) Cambio de entropía total:

$$\Delta S_{\text{total}} = -16.33 + 26.13 = 9.80 \text{ kJ K}^{-1}$$

Nótese que aunque el cambio total de entropía es positivo, la entropía del acero fundido ha disminuido.

Ejemplo 5.5 Un inventor afirma haber diseñado un proceso que toma únicamente vapor de agua saturado a 100°C y que, mediante una serie complicada de etapas, pone a disposición calor de manera continua a una temperatura de 200°C. El inventor afirma además que, por cada kilogramo de vapor de agua que entra en el proceso, se liberan 2000 kJ de energía como calor al nivel mayor de temperatura, esto es, 200°C. Pruebe si este proceso es o no posible. Para darle al inventor el beneficio de la duda, supóngase que se tiene una cantidad ilimitada de agua para enfriamiento a una temperatura de 0°C.

SOLUCIÓN Para que cualquier proceso sea teóricamente posible, debe cumplir con los requerimientos impuestos por la primera y segunda leyes de la termodinámica. No es necesario conocer el mecanismo detallado para determinar si éste es el caso; lo único que se requiere es el resultado global. Si la afirmación del inventor satisface las leyes de la termodinámica, esto significa entonces que la realización del proceso es al menos teóricamente posible. La determinación del mecanismo es cuestión de ingenio. De otro modo, el proceso es imposible y no existe ningún mecanismo que lo pueda realizar.

En este caso se tiene un proceso continuo que toma vapor de agua saturado y lo introduce en algún tipo de aparato, con lo que pone a disposición continua calor con un nivel de temperatura T' = 200°C. Puesto que se tiene a la mano agua para enfriamiento a una temperatura de $T_\sigma = 0°C$, entonces puede hacerse un uso máximo del vapor por enfriamiento hasta esta temperatura. Por tanto, se supondrá que el vapor de agua se condensa y enfría hasta 0°C y que se descarga del proceso a esta temperatura y a presión atmosférica. *Todo* el calor liberado en esta. operación no puede ponerse a disponibilidad a un nivel de temperatura $T' = 200°C$, debido a que esto violaría el enunciado 2 de la segunda ley. Para ello es necesario suponer que el calor Q_σ también se transfiere al agua de enfriamiento a T_σ = 0°C. Por otro lado, el proceso debe satisfacer la primera ley, así que, de acuerdo con la ecuación (2.10):

$$\Delta H = Q + W_s$$

donde ΔH es el cambio de entalpía del vapor de agua a medida que éste fluye por cl aparato y Q es el calor total transferido entre el aparato y sus alrededores. Puesto que este proceso no hace trabajo en la flecha, $W_S = 0$. Los alrededores están formados por el agua de enfriamiento, la que actúa como reserva de calor con una temperatura constante $T_\sigma = 0°C$, y una reserva de calor a $T' =$ 200°C a la cual se transfiere calor a razón de 2000 kJ por cada kilogramo de vapor que entra en el aparato. El diagrama de la figura 5.7 ilustra los resultados globales del proceso.

Los valores de H y S para el vapor de agua saturado a 100°C y del agua líquida a 0°C se toman de las tablas de vapor. La transferencia total de calor es

$$Q = Q' + Q_\sigma = -2\,000 + Q_\sigma$$

Con esto, tomando como base 1 kg de vapor de agua, la primera ley se convierte en

$$\Delta H = 0.0 - 2\,676.0 = -2\,000 + Q_\sigma$$

de aquí que

$$Q_\sigma = -676.0 \text{ kJ}$$

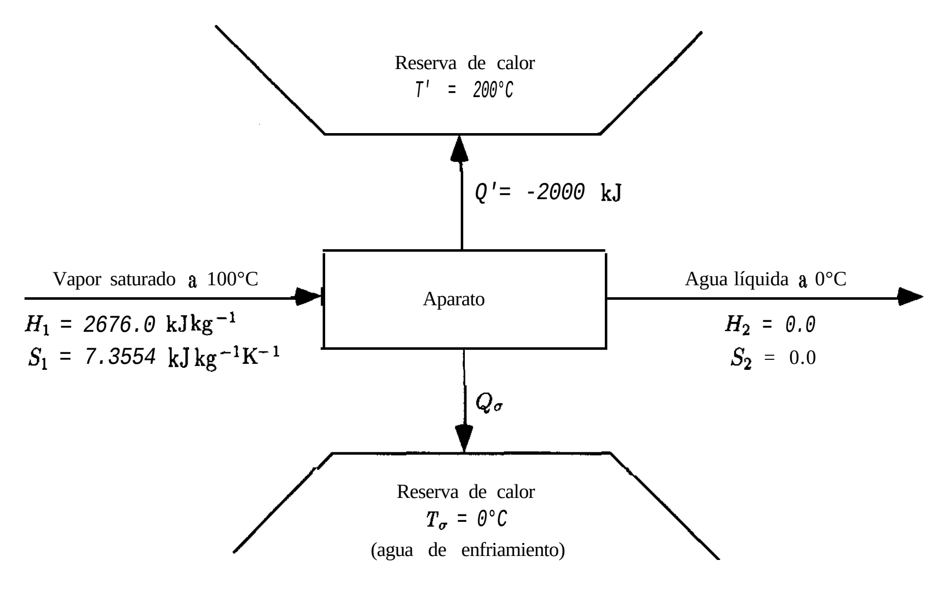


Figura 5.7: Proceso descrito en el ejemplo 5.5.

Ahora es momento de examinar este resultado a la luz de la segunda ley para determinar si ΔS_{total} es mayor o menor que cero para el proceso.

Para 1 kg de vapor de agua,

$$AS = 0.0000 - 7.3554 = -7.3554 \text{ kJ K}^{-1}$$

Para la reserva de calor a 200°C,

$$AS' = \frac{2\ 000}{200 + 273.15} = 4.2270 \text{ kJ K}^{-1}$$

Para la reserva de calor proporcionado por el agua de enfriamiento a 0°C,

$$AS' = \frac{676.0}{0 + 273.15} = 2.4748 \text{ kJ K}^{-1}$$

Por tanto,

$$\Delta S_{total} = -7.3554 + 4.2270 + 2.4748 = -0.6536 \text{ kJ K}^{-1}$$

Puesto que este resultado es negativo, entonces se concluye que el proceso descrito es imposible, puesto que la ecuación (5.19) requiere que $\Delta S_{total} \geq 0$.

Lo anterior no significa que todos los procesos de esta naturaleza general sean imposibles, sino únicamente que el inventor ha exagerado en sus afirmaciones. Por otra parte, es fácil calcular la cantidad máxima de calor que puede transferirse a la reserva de calor a 200°C si las demás condiciones se mantienen igual. Este cálculo se deja como ejercicio para el lector.

5.8 Tercera ley de la termodinámica

Las mediciones de capacidades caloríficas a temperaturas muy bajas proporcionan datos para los cálculos, mediante la ecuación (5.11), de los cambios de entropía hasta temperaturas de 0 K. Cuando estos cálculos se efectúan para diferentes formas cristalinas de la misma especie química, parece ser que la entropía a 0 K es la misma para todas las formas. Cuando la forma es no cristalina, por ejemplo, amorfa o vítrea, los cálculos indican que la entropía de la forma más aleatoria es mayor que la de la forma cristalina. Tales cálculos, que se encuentran resumidos en varios trabajos,[3] conducen al postulado de que *la entropía absoluta es cero para todas las sustancias cristalinas perfectas a la temperatura del cero absoluto.* Si bien las ideas esenciales fueron planteadas por Nernst y Planck al inicio del siglo XX, estudios más recientes a muy bajas temperaturas han aumentado la confianza en la veracidad de este postulado, que ahora se acepta como la tercera ley

Si la entropía es cero a $T = 0$ K, entonces la ecuación (5.11) por sí sola conduce al cálculo de entropías absolutas. Con $T = 0$ como límite inferior de integración, la entropía absoluta de un gas a temperatura T, con base en datos calorimétricos, se obtiene al integrar la ecuación (5.11)

$$S = \int_0^{T_f} \frac{(C_P)_s}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{(C_P)_l}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T} \frac{(C_P)_g}{T} dT \qquad (5.20)$$

Con respecto a esta ecuación,[4] se supone que no existen transiciones de estado sólido y por tanto tampoco calores de transición. Los únicos efectos caloríficos a temperatura constante son los de fusión a temperatura T_f y de vaporización a T_v. Cuando se presenta una transición de estado sólido, se añade entonces el término $\Delta H_t/T_t$.

5.9 Entropía desde el punto de vista microscópico

En la sección 4.2 se indicó que la energía interna de un gas ideal reside en las moléculas individuales que lo forman. Esto no es cierto para la entropía, incluso para moléculas que no interactúan entre sí. La interpretación microscópica de la entropía se basa en un concepto totalmente diferente, tal como lo sugiere el siguiente ejemplo.

Supóngase que se tiene un recipiente aislado, dividido en dos volúmenes iguales, que contiene un número de moléculas N_A de gas ideal igual al número de Avogadro en una sección y ninguna molécula en la otra. Cuando se elimina la división, las moléculas se distribuyen con rapidez y de manera uniforme en todo el volumen. El proceso es una expansión adiabática que no hace trabajo. Por consiguiente,

[3]K. S. Pitzer, *Thermodynamics*, 3a. ed., cap. 6, McGraw-Hill, Nueva York, 1995.

[4]La evaluación del primer término del miembro derecho no es problema para sustancias cristalinas, dado que C_P/T permanece finito cuando $T \rightarrow 0$.

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0$$

y la temperatura no cambia. Sin embargo, la presión del gas disminuye a la mitad, y el cambio de entropía dado por la ecuación (5.18) es

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = R \ln 2$$

Puesto que éste es el cambio de entropía total, es evidente que el proceso es irreversible.

A nivel molecular, nótese primero que el proceso no comienza sino hasta que se quita la división, y que en ese instante las moléculas ocupan sólo la mitad de todo el espacio disponible. En este estado inicial momentáneo, las moléculas no se encuentran distribuidas aleatoriamente en todo el volumen al que tienen acceso, sino que están agrupadas justamente en la mitad del volumen total. En este sentido, tienen un orden mayor que el del estado final de distribución uniforme a través de todo el volumen total. Por consiguiente, el estado final puede considerarse como más aleatorio, o más desordenado, que el estado inicial. La generalización de este ejemplo conduce a la noción de un desorden creciente (o una estructura decreciente) a nivel molecular que corresponde a un incremento de entropía.

Los medios para expresar el desorden de una manera cuantitativa fueron desarrollados por L. Boltzmann y J. W. Cibbs a través de una cantidad Ω, definida como el ***número de maneras distintas*** en que las partículas microscópicas pueden distribuirse entre los "estados" a los que tienen acceso. Este número está dado por la fórmula general

$$\Omega = \frac{n!}{(n_1!)(n_2!)(n_3!)\cdots} \tag{5.21}$$

donde n es el número total de partículas, y n_1, n_2, n_3, etc. representan los números de partículas en los "estados" 1, 2, 3, etc. El término "estado" denota la condición de las partículas microscópicas, y se usan las comillas para distinguir esta idea de estado del significado termodinámico usual aplicado a un sistema macroscópico.

Con respecto al ejemplo, existen sólo dos "estados" que representan la ubicación en una mitad u otra del recipiente. El número total de partículas es N_A moléculas, e inicialmente todas se encuentran en un solo "estado". Por consiguiente,

$$\Omega_1 = \frac{N_A!}{(N_A!)(0!)} = 1$$

Este resultado confirma que al inicio las moléculas pueden distribuirse entre los dos "estados" a los que tienen acceso de una sola manera. Todas ellas se encuentran en un "estado" dado, esto es, en la mitad del recipiente. Para una determinada condición final de distribución uniforme de las moléculas entre las dos mitades del recipiente, $n_1 = n_2 = N_A/2$, y

$$\Omega_2 = \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2}$$

Esta expresión da un número muy grande para Ω_2, lo que indica que las moléculas pueden distribuirse por igual entre los dos "estados" de muchas maneras diferentes. Existen muchos más valores posibles para Ω_2, cada uno de los cuales está asociado con una distribución no *uniforme* particular de las moléculas entre las dos mitades del recipiente. El cociente entre una Ω_2 particular y la suma de todos los valores posibles es la probabilidad de dicha distribución particular.

La conexión establecida por Boltzmann entre la entropía S y Ω está dada por la ecuación

$$S = k \ln \Omega \tag{5.22}$$

donde k es la constante de Boltzmann, que es igual a R/N_A. Al integrar entre los estados 1 y 2, se tiene que

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

Al sustituir los valores de Ω_1 y Ω_2 del ejemplo en esta expresión, se tiene que

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2} = k[\ln N_A! - 2 \ln(N_A/2)!]$$

Puesto que N_A es muy grande, puede aprovecharse las ventajas ofrecidas por la fórmula de Stirling para el logaritmo del factorial de un número grande:

$$\ln X! = X \ln X - X$$

con la que se llega al siguiente resultado

$$S_2 - S_1 = k\left[N_A \ln N_A - N_A - 2\left(\frac{N_A}{2} \ln \frac{N_A}{2} - \frac{N_A}{2}\right)\right]$$

$$= kN_A \ln \frac{N_A}{N_A/2} = kN_A \ln 2 = \boldsymbol{R} \ln 2$$

Este valor es el mismo que se obtiene para el cambio de entropía con la fórmula clásica de la termodinámica para los gases ideales.

Las ecuaciones de la mecánica estadística se deducen mediante la aplicación de la ecuación (5.21) a un número muy grande de sistemas macroscópicamente idénticos (un conjunto) que se encuentren en todos sus estados cuánticos permitidos. La entropía S, tal como está dada por la ecuación (5.22), es entonces el valor promedio estadístico para el conjunto.[5] A fin de cuentas, el resultado es una ecuación para la entropía

[5]Este desarrollo matemático es largo pero no muy difícil. Una presentación elemental está dada por H. C. Van Ness, *Understanding Thermodynamics*, cap. 7, McGraw-Hill, Nueva York, 1969; Dover, New York, 1983. Una presentación mucho más amplia se encuentra en D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, Nueva York, 1976 y en R. L. Rowley, *Statistical Mechan& for Thermophysical Property Calculations*, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994.

Tabla 5.1: Entropías absolutas, estado de gas ideal a 25°C y 1(atm).

	S^{gi}/J mol^{-1} K^{-1}	
	Ec. (5.20)	Ec. (5.24)
CO_2	213.4	213.8
NH_3	192.5	192.9
NO_2	240.6	240.6
CH_4	186.2	186.2
CH_3Cl	234.3	233.5
C_6H_6	269.5	269.9

$$S = k \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} \tag{5.23}$$

donde $\mathcal{Z}$ es la función de partición, dada por la ecuación (4.11), y U es la energía interna, tal como está dada por la ecuación (4.12).

Para un gas ideal, la combinación de las ecuaciones (4.14) y (4.15) con la (5.23) conduce a lo siguiente

$$S^{gi} = kN_A \ln V + \frac{3}{2} kN_A \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - k \ln N_A! + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} + \frac{3}{2} R + \frac{\mathcal{F}(T)}{T}$$

De acuerdo con la fórmula de Stirling, $\ln N_A! = N_A \ln N_A - N_A$; también $kN_A = R$. Si se hacen estas sustituciones, entonces

$$S^{gi} = R \ln V + \frac{3}{2} R \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - R \ln N_A + R + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} + \frac{3}{2} R + \frac{\mathcal{F}(T)}{T}$$

Después de reacomodar los términos, la expresión anterior puede escribirse como

$$S^{gi} = \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{Ve^{5/2}}{N_A}\right] + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} + \frac{\mathcal{F}(T)}{T} \tag{5.24}$$

La ecuación (5.24) para la entropía molar de un gas ideal permite el cálculo de las entropías absolutas para el estado de gas ideal. Los datos necesarios para la evaluación de los dos últimos términos del miembro derecho son las distancias y ángulos de enlace en las moléculas, así como las frecuencias de vibración asociadas con los distintos enlaces, tal y como se obtienen a partir de datos espectroscópicos. El procedimiento ha tenido mucho éxito en la evaluación de entropías del gas ideal para moléculas cuyas estructuras atómicas son conocidas.

Las dos ecuaciones, clásica y estadística [ecuaciones (5.20) y (5.24)] proporcionan valores absolutos de entropía. Tal como lo pone en evidencia la tabla 5.1,[6] se obtiene un buen acuerdo entre los cálculos estadísticos y los basados en datos calorimétricos. Resultados como éstos proporcionan una evidencia impresionante de la validez de la mecánica estadística y la teoría cuántica. En algunos casos los resultados basados en la ecuación (5.24) se consideran más confiables debido a las

[6]Tomada de D. A. McQuarrie, *op. cit.*, p. 138.

incertidumbres en los datos de capacidad calorífica o en la cristalinidad de la sustancia cerca del cero absoluto. Las entropías absolutas proporcionan buena parte de los datos base para el cálculo de las conversiones de equilibrio de las reacciones químicas, tal como se estudia en el capítulo 15.

PROBLEMAS

5.1. Demuestre que es imposible que dos líneas que representan procesos adiabáticos reversibles en un diagrama PV se intersecten. (Sugerencia: Suponga que se intersectan y complete el ciclo con una línea que represente un proceso isotérmico reversible. Demuestre que el desempeño de este ciclo viola la segunda ley de la termodinámica.)

5.2. Una máquina de Carnot recibe 250 $kJ\ s^{-1}$ de calor de una reserva de calor a 525°C y libera calor a otra reserva que tiene una temperatura de 50°C. ¿Cuál es la potencia desarrollada por la máquina y el calor liberado?

5.3. Las siguientes máquinas térmicas producen una potencia de 95 000 kW. En cada caso determine la rapidez con la que se absorbe calor de una reserva caliente y se libera hacia una reserva fría.

a) Una máquina de Carnot que trabaja entre dos reservas de calor a 750 K y 300 K.

b) Una máquina real que trabaja entre las mismas reservas de calor pero con una eficiencia térmica η = 0.35.

5.4. Una planta de potencia trabaja con una reserva de calor que sirve como fuente a 350°C y con una reserva de calor como vertedero a 30°C. La planta tiene una eficiencia térmica igual al 55 por ciento de la de una máquina de Carnot que trabaja a las mismas temperaturas.

a) ¿Cuál es la eficiencia térmica de la planta?

b) ¿A qué temperatura debe aumentarse la reserva que sirve como fuente de calor para incrementar la eficiencia térmica de la planta a 35 por ciento? De nuevo, η es igual a 55 por ciento del valor que corresponde a la máquina de Carnot.

5.5. Se envían por barco tanque cantidades muy grandes de gas natural licuado (GNL). En el puerto de destino se han tomado las medidas necesarias para vaporizar el GNL, de modo que pueda ser descargado en las tuberías como gas. El GNL llega en el barco a la presión atmosférica y 113.7 K, y representa un posible vertedero de calor que puede emplearse como reserva fría de una máquina térmica. Sc desea descargar el GNL como vapor con una rapidez de 9 000 $m^3\ s^{-1}$, a 25°C y 1.0133 bar. Suponiendo que se tiene disponible una fuente dc calor a 30°C, ¿cuál es la máxima potencia que puede obtenerse y con qué rapidez se transfiere cl calor desde la fuente de calor? Suponga que el GNL a 25°C y 1.0133 bar sc comporta como un gas ideal con una masa molar igual a 17. También suponga que el GNL sólo se vaporiza y que absorbe únicamente su calor latente, que es de 512 $kJ\ kg^{-1}$ a 113.7 K.

5.6. Con respecto a 1 kg de agua líquida:

a) Inicialmente a 0°C, el agua se calienta hasta 100°C por contacto con una reserva de calor a 100°C. ¿Cuál es el cambio de entropía del agua? ¿Cuál es el cambio de la reserva? ¿Cuál es el valor de ΔS_{total}?

b) Inicialmente a 0°C, el agua primero se calienta a 50°C por contacto con una reserva de calor a 50°C, y luego a 100°C por contacto con una reserva a 100°C. ¿Cuál es el valor de ΔS_{total}?

c) Explique cómo calentar el agua de 0°C a 100°C de modo que ΔS_{total} sea cero,

5.7. Un recipiente rígido con un volumen de 0.06 m^3 contiene un gas ideal $C_V = (5/2)R$ a 500 K y 1 bar.

a) Si se transfieren al gas 15 000 J de calor, determine su cambio de entropía.

b) Si el recipiente contiene ahora un agitador que gira por un eje de modo que el trabajo hecho sobre el gas sea de 15 000 J, ¿cuál es el cambio de entropía del gas si el proceso es adiabático? ¿Cuál es el valor de ΔS_{total}? ¿Cuál es la característica irreversible de este proceso?

5.8. Se calienta un gas ideal, $C_P = (7/2)R$, en un intercambiador de calor en flujo continuo, desde 70°C [158(°F)] hasta 190°C [374(°F)] con otro flujo del mismo gas ideal, el cual entra a 320°C [608(°F)]. La rapidez de flujo de los dos flujos de gas es la misma, y las pérdidas de calor en el intercambiador son despreciables.

a) Calcule los cambios de entropía molar de los dos flujos de gas, tanto para flujo en paralelo como para flujo en contracorriente en el intercambiador.

b) En cada caso, ¿cuál es el valor de ΔS_{total}?

c) Repita los incisos (a) y (b) para un flujo en contracorriente, si la corriente de calentamiento entra al intercambiador a 200°C [392(°F)].

5.9. Para un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, demuestre que

a) Para un cambio de temperatura de T_1 a T_2, el AS del gas es mayor cuando el cambio ocurre a presión constante que cuando ocurre a volumen constante.

b) Para un cambio de presión de P_1 a P_2, el signo de AS para un cambio isotérmico es opuesto al de un cambio a volumen constante.

5.10. Suponga que una corriente de fluido que fluye en estado estable se emplea como fuente de calor para un conjunto infinito de máquinas de Carnot. Cada máquina absorbe una cantidad diferencial de calor del fluido, haciendo que la temperatura de éste disminuya una cantidad diferencial, y cada una de ellas libere una cantidad diferencial de calor a una reserva de calor cuya temperatura es T_σ. Como resultado de la operación de las máquinas de Carnot, la temperatura del fluido disminuye de T_1 a T_2. En este caso, se aplica en forma diferencial la ecuación (5.8), donde η se define como

$$\eta \equiv dW/dQ$$

donde Q es la transferencia de calor con respecto al fluido que fluye. Demuestre que el trabajo total de las máquinas de Carnot está dado por

$$W = Q - T_\sigma \Delta S$$

donde AS y Q se refieren ambas al fluido.

En un caso particular el fluido es un gas ideal, $C_P = (7/2)R$, para el que $T_1 = 600$ K y T_2 = 400 K. Si T_σ = 300 K, ¿cuál es el valor de W en J mol^{-1}? ¿Cuánto calor se libera a la reserva de calor que tiene la temperatura T_σ? ¿Cuál es el cambio de entropía de la reserva de calor? ¿Cuál es el valor de ΔS_{total}?

5.11 Es posible suponer que una máquina térmica que trabaja en el espacio exterior es equivalente a una máquina de Carnot que funciona entre dos reservas a temperaturas T_H y T_C. La única manera en que la máquina puede liberar calor es por radiación, y la rapidez con lo que esto sucede es (aproximadamente)

$$|\dot{Q}_C| = kAT_C^4$$

donde k es una constante y A es el área del radiador. Demuestre que, para una potencia de salida $|\dot{W}|$ y temperatura T_H dadas, el área A del radiador es un mínimo cuando el cociente de temperaturas T_C/T_H es 0.75.

5.12. Un gas ideal, $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$, experimenta un ciclo mecánicamente reversible formado por las siguientes etapas:

- Una compresión adiabática desde P_1, V_1, T_1 hasta P_2, V_2, T_2.
- Una expansión isobárica desde P_2, V_2, T_2 hasta $P_3 = P_2$, V_3, T_3.
- Una expansión adiabática desde P_3, V_3, T_3 hasta P_4, V_4, T_4.
- Un proceso a volumen constante desde P_4, V_4, T_4 hasta P_1, $V_1 = V_4$, T_1.

Dibuje este ciclo en un diagrama PV y determine su eficiencia térmica si $T_1 = 200°C$, $T_2 = 500°C$, $T_3 = 1700°C$ y $T_4 = 700°C$.

5.13. Se tiene un ciclo reversible realizado por 1 mol de gas ideal para el que $C_P = (5/2)R$ y $C_V = (3/2)R$ y que consiste en:

- Comenzando con $T_1 = 700$ K y $P_1 = 1.5$ bar, el gas se enfría a presión constante hasta $T_2 = 350$ K.
- De 350 K y 1.5 bar, el gas se comprime isotérmicamente hasta la presión P_2.
- El gas regresa a su estado original a lo largo de una trayectoria donde el producto PT es constante.

¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

5.14. Un mol de gas ideal, $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$, se comprime adiabáticamente en un conjunto pistón/cilindro, desde 2 bar y 25°C hasta 7 bar. El proceso es irreversible y requiere 35 por ciento más trabajo que una compresión adiabática reversible a partir del mismo estado inicial y hasta la misma presión final. ¿Cuál es el cambio de entropía del gas?

5.15. Se comprime un mol de gas ideal de manera isotérmica pero irreversible a 130°C, desde una presión de 2.5 bar hasta 6.5 bar en un arreglo pistón/cilindro. El trabajo requerido es 30 por ciento mayor que el de una compresión isotérmica reversible. El calor transferido desde el gas durante la compresión fluye a una reserva de calor que tiene una temperatura de 25°C. Calcule los cambios de entropía del gas, la reserva de calor y ΔS_{total}.

5.16. Si se calientan 10 moles de SO_2 de 200°C hasta 1100°C, en un proceso de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica, ¿cuál es su cambio de entropía?

5.17. Si se calientan 2 moles de propano de 250 hasta 1200°C, en un proceso de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica, ¿cuál es su cambio de entropía?

5.18. Si se añade una cantidad de calor de 800 kJ a 10 moles de etileno que inicialmente se encuentran a 200°C, en un proceso de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica, ¿cuál es su cambio de entropía?

5.19. Si se añaden 2500 kJ de calor a 15 moles de l-buteno inicialmente a 260°C, en un proceso de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica, ¿cuál es su cambio de entropía?

5.20. Si se añaden 10^6(Btu) [1.055 X 10^6 kJ] de calor a 40(lb mol) [18.14 kg mol] de etileno inicialmente a 500(°F) [260°C], en un proceso de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica, ¿cuál es su cambio de entropía?

5.21. Un dispositivo sin partes móviles proporciona un flujo continuo de aire de enfriamiento a -25°C y 1 bar. El dispositivo es alimentado por aire comprimido a 25°C y 5 bar. Además del flujo de aire de enfriamiento, del dispositivo sale también un segundo flujo de aire caliente a 75°C y 1 bar. Suponiendo que la operación es adiabática, ¿cuál es la relación máxima aire de enfriamiento/aire caliente que el dispositivo puede producir? Suponga que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$.

5.22. Un inventor ha diseñado un proceso complicado sin flujo en el que el fluido de trabajo es 1 mol de aire. El afirma que los efectos netos del proceso son:

- Un cambio de estado del aire de 250°C y 3 bar hasta 80°C y 1 bar.
- La producción de 1800 J de trabajo.
- La transferencia de una cantidad de calor no especificada a una reserva de calor a 30°C.

Determine si este supuesto desempeño del proceso es consistente con la segunda ley Suponga que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$.

5.23. Considere el calentamiento de una casa mediante una caldera que sirve como reserva y fuente de calor a una temperatura alta T_F. La casa actúa como una reserva consumidora de calor a temperatura *T,* y para mantener esta temperatura es necesario añadir una cantidad de calor $|Q$ durante cierto intervalo de tiempo. Claro está que el calor $|Q|$ puede transferirse directamente de la caldera a la casa, que es lo usual. Sin embargo, existe una tercer reserva de calor, formada por los alrededores a una temperatura *Tu,* que puede servir como otra fuente de calor, reduciendo de esta manera el calor requerido de la caldera. Si T_F = 810 K, T = 295 K, $T\sigma$ = 265 K y $Q|$ = 1000 kJ, determine la cantidad mínima de calor Q_F que debe extraerse de la reserva de calor (la caldera) a T_F. No hay más fuentes de energía disponibles.

5.24. Considere el acondicionamiento del aire de una casa mediante el empleo de la energía solar. Un experimento en cierta localidad ha demostrado que la radiación solar permite mantener a 175°C un tanque grande de agua presurizada. Durante un intervalo de tiempo particular, debe extraerse de la casa una cantidad de calor de 1500 kJ para mantener su temperatura en 24°C, cuando la de los alrededores es de 33°C. Si se considera que el tanque de agua, la casa y los alrededores son reservas de calor, determine la cantidad mínima de calor que debe extraerse del tanque de agua por cualquier dispositivo construido para lograr el enfriamiento requerido de la casa. *No* hay más fuentes de energía disponibles.

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS FLUIDOS

La regla de las fases (sección 2.8) menciona que la especificación de cierto número de propiedades intensivas de un sistema también fija los valores de las demás propiedades intensivas. Sin embargo, la regla de las fases no proporciona ninguna información sobre la forma en que pueden calcularse los valores de las demás propiedades.

Los valores numéricos de las propiedades termodinámicas son fundamentales para el cálculo del calor y el trabajo de los procesos industriales. Considérese, por ejemplo, el requerimiento de trabajo de un compresor diseñado para funcionar de manera adiabática y aumentar la presión de un gas de P_1 a P_2. Este trabajo está dado por la ecuación (2.9), la cual se convierte en

$$W_s = \Delta H = H_2 - H_1$$

cuando se desprecian cambios pequeños en las energías cinética y potencial. En consecuencia, el trabajo de eje es simplemente AH, que es la diferencia entre los valores inicial y final de la entalpía.

El propósito inicial de este capítulo es desarrollar, a partir de las dos primeras leyes, las relaciones entre las propiedades fundamentales, las cuales son el pilar de la estructura matemática de la termodinámica. De ellas se obtendrán ecuaciones que permiten el cálculo de los valores de entalpía y entropía a partir de datos PVT y de capacidad calorífica. Después se estudiarán los diagramas y tablas mediante los cuales se presentan los valores de las propiedades para hacer un uso conveniente de ellos. Finalmente, se desarrollan correlaciones generalizadas que proporcionan estimaciones de los valores de las propiedades en ausencia de información experimental completa.

6.1 Relaciones entre propiedades para fases homogéneas

La primera ley para un sistema cerrado de n moles está dada por la ecuación (2.12):

$$d(nU) = dQ + dW \qquad (2.12)$$

Para el caso especial de un proceso reversible,

$$d(nU) = dQ_{rev} + dW_{rev}$$

y, por las ecuaciones (2.13) y (5.12),

$$dW_{rev} = -P\,d(nV)$$

Y

$$dQ_{rev} = T\,d(nS)$$

La combinación de estas tres ecuaciones lleva a la siguiente expresión

$$\boxed{d(nU) = T\,d(nS) - P\,d(nV)} \qquad (6.1)$$

donde U, S y V son los valores molares de la energía interna, la entropía y el volumen.

La ***deducción*** de esta ecuación, que combina las dos primeras leyes de la termodinámica, es para el caso especial de un proceso reversible. Sin embargo, contiene únicamente ***propiedades*** del sistema. Las propiedades dependen sólo del estado y no de la clase de proceso que condujo a dicho estado. Por consiguiente, la ***aplicación*** de la ecuación (6.1) no está restringida a procesos reversibles. Sin embargo, no es posible relajar las restricciones impuestas por la ***naturaleza del*** sistema. Por tanto, la ecuación (6.1) se aplica a ***cualquier*** proceso en un sistema de ***masa*** constante que dé como resultado un cambio diferencial de un estado de ***equilibrio*** a otro. El sistema puede estar formado por una sola fase (un sistema homogéneo) o por varias (un sistema heterogéneo); puede ser químicamente inerte o puede experimentar una reacción química. Los únicos requisitos son que el sistema sea cerrado y que el cambio ocurra entre estados de equilibrio.

La ecuación (6.1) incluye todas las propiedades termodinámicas ***primarias*** P, V, T, U y S. Las propiedades termodinámicas adicionales aparecen sólo por *definición* en relación con estas propiedades primarias. En el capítulo 2 se definió la entalpía como algo conveniente mediante la ecuación

$$\boxed{H \equiv U + PV} \qquad (2.5)$$

Otras dos propiedades adicionales, también definidas por conveniencia, son la *energía* ***de*** *Helmholtz*,

$$\boxed{A \equiv U - TS} \qquad (6.2)$$

y la *energía de Gibbs*,

$$\boxed{G \equiv H - TS} \tag{6.3}$$

Cada una de estas propiedades definidas conduce directamente a una ecuación similar a la (6.1).

Después de multiplicar por n, la ecuación (2.5) se convierte en

$$nH = nU + P(nV)$$

Al derivar, se obtiene

$$d(nH) = d(nU) + P\,d(nV) + (nV)dP$$

Cuando $d(nU)$ de la ecuación (6.1) se sustituye, ésta se reduce a

$$\boxed{d(nH) = T\,d(nS) + (nV)dP} \tag{6.4}$$

De manera similar, de la ecuación (6.2),

$$d(nA) = d(nU) - T\,d(nS) - (nS)dT$$

Al eliminar $d(nU)$ por medio de la ecuación (6.1)

$$\boxed{d(nA) = -P\,d(nV) - (nS)dT} \tag{6.5}$$

De manera análoga, de las ecuaciones (6.3) y (6.4) se tiene que

$$\boxed{d(nG) = (nV)dP - (nS)dT} \tag{6.6}$$

Las ecuaciones (6.4) a (6.6) están sujetas a los mismos requisitos que la ecuación (6.1). Todas ellas están escritas para la masa total de cualquier sistema cerrado.

La aplicación inmediata de estas ecuaciones se hará a 1 mol (o a una unidad de masa) de un fluido homogéneo de composición constante. Para este caso, la simplificación de estas expresiones es

$$dU = T\,dS - P\,dV \tag{6.7}$$
$$dH = T\,dS + V\,dP \tag{6.8}$$
$$dA = -P\,dV - S\,dT \tag{6.9}$$
$$dG = V\,dP - S\,dT \tag{6.10}$$

Estas ***relaciones entre propiedades** fundamentales* son ecuaciones de índole general para un fluido homogéneo de composición constante.

De estas ecuaciones se obtiene otro conjunto mediante la aplicación del criterio de exactitud de una expresión diferencial. Si $F = F(x, y)$, entonces la diferencial total de F se define como

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

o

$$dF = M dx + N dy \qquad (6.11)$$

donde

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \qquad \text{y} \qquad N = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$

Si se deriva una vez más,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y\,\partial x} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial y}$$

Puesto que el orden de derivación en las segundas derivadas mixtas no tiene importancia, entonces

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \qquad (6.12)$$

Cuando F es una función dex y y, el miembro derecho de la ecuación (6.11) es una ***expresión diferencial exacta;*** como entonces debe satisfacerse la ecuación (6.12), entonces ésta sirve como criterio de exactitud.

Sc sabe que las propiedades termodinámicas U, H, A y G son funciones de las variables que aparecen en los miembros derechos de las ecuaciones (6.7) a (6.10); por tanto, la relación expresada por la ecuación (6.12) para cada una de estas ecuaciones es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad (6.13)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad (6.14)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \qquad (6.15)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \qquad (6.16)$$

Estas expresiones se conocen como ecuaciones *de Maxwell*.[1]

Las ecuaciones (6.7) a (6.10) son la base no sólo de la deducción de las ecuaciones de Maxwell sino también de un número muy grande de otras ecuaciones que relacionan propiedades termodinámicas. En esta sección se desarrollan unas cuantas expresiones útiles para evaluar propiedades termodinámicas a partir de datos experimentales. La deducción de éstas requiere la aplicación de las ecuaciones *(6.8) y (6.16)*.

Las relaciones más útiles entre propiedades para la entalpía y la entropía de una fase homogénea se obtienen cuando éstas se expresan como funciones de T y P. Lo que se necesita saber es la forma en que H y S cambian con la temperatura y la presión. Esta información está contenida en las derivadas $(\partial H/\partial T)_P$, $(\partial S/\partial T)_P$, $(\partial H/\partial P)_T$ y $(\partial S/\partial P)_T$.

Considérense primero las derivadas con respecto a la temperatura. Como consecuencia de la ecuación (2.20), la cual define la capacidad calorífica a presión constante, se tiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{2.20}$$

Se obtiene otra expresión para esta cantidad si se divide la ecuación (6.8) por dT y se restringe el resultado a P constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

La combinación de esta ecuación con la (2.20) da como resultado

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{6.17}$$

La derivada de la entropía con respecto a la presión sc obtiene directamente de la ecuación (6.16):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{6.18}$$

La correspondiente derivada para la entalpía se obtiene al dividir la ecuación (6.8) por dP y restringirla a T constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T + V$$

Como consecuencia de la ecuación (6.18), la expresión anterior sc convierte en

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{6.19}$$

[1]En honor de James Clerk Maxwell (1831-1879), físico escocés.

Puesto que las relaciones fundamentales seleccionadas en este caso para H y S son

$$H = H(T, P) \quad y \quad S = S(T, P)$$

se desprende entonces que

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Y

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Si en estas dos ecuaciones se sustituyen las derivadas parciales por las ecuaciones (2.20) y (6.17) a (6.19), se llega alo siguiente

$$dH = C_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \tag{6.20}$$

Y

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \tag{6.21}$$

Éstas son ecuaciones generales que relacionan a la entalpía y la entropía de fluidos homogéneos de composición constante con la temperatura y la presión.

Los coeficientes de dT y dP en las ecuaciones (6.20) y (6.21) se evalúan a partir de datos de capacidad calorífica y **PVT.** Como ejemplo de la aplicación de estas ecuaciones, nótese que el comportamiento **PVT** de un fluido en el estado de gas ideal está expresado por las ecuaciones

$$PV^{gi} = RT$$

y

$$\left(\frac{\partial V^{gi}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

donde V^{gi} es el volumen molar de un gas ideal a temperatura T y presión P. La sustitución de estas ecuaciones en las expresiones (6.20) y (6.2 1) las reduce a

$$dH^{gi} = C_P^{gi}\, dT \tag{6.22}$$

y

$$dS^{gi} = C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} \tag{6.23}$$

donde el superíndice "*gi*" indica un valor de gas ideal. Estas ecuaciones sólo replantean las expresiones para gases ideales presentadas en las secciones 2.11 y 5.6.

Las ecuaciones (6.18) y (6.19) pueden expresarse en una forma alternativa con la eliminación de $(\partial V/\partial T)_P$ en favor de la expansividad volumétrica β mediante la ecuación (3.2):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V \tag{6.24}$$

Y

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = (1 - \beta T)V \tag{6.25}$$

La dependencia de la energía interna con respecto a la presión se obtiene derivando la ecuación $U = H - PV$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - V$$

de aquí que, por las ecuaciones (6.25) y (3.3),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = (\kappa P - \beta T)V \tag{6.26}$$

donde κ es la compresibilidad isotérmica. Las ecuaciones (6.24) a (6.26), las cuales requieren los valores de β y κ, usualmente sólo se aplican a líquidos. Sin embargo, para líquidos no muy próximos al punto crítico, el volumen mismo es pequeño, al igual que β y κ. Es así como bajo muchas condiciones la presión tiene poco efecto sobre la entropía, la entalpía y la energía interna de los líquidos. En el ejemplo 6.2 se considera el caso especial importante del *fluido incompresible* (sección 3.1).

Cuando $(\partial V/\partial T)_P$ se remplaza en las ecuaciones (6.20) y (6.21) en favor de la expansividad volumétrica, entonces estas expresiones se convierten en

$$dH = C_P dT + V(1 - \beta T)dP \tag{6.27}$$

Y

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - BV\,dP \tag{6.28}$$

Puesto que para los líquidos, β y V son funciones débiles de la presión, lo usual es suponerlas constantes con valores promedio apropiados para la integración de los términos finales de las ecuaciones (6.27) y (6.28).

Ejemplo 6.1 Determine los cambios de entalpía y entropía del agua líquida para un cambio de estado de 1 bar y 25°C a 1000 bar y 50°C. Para ello se tienen disponibles los datos siguientes para el agua.

t/°C	P/bar	C_P/J mol^{-1} K^{-1}	V/cm^3 mol^{-1}	β/K^{-1}
25	1	75.305	18.071	256×10^{-6}
25	1000	......	18.012	366×10^{-6}
50	1	75.314	18.234	458×10^{-6}
50	1000	....	18.174	568×10^{-6}

SOLUCIÓN Para aplicar las ecuaciones (6.27) y (6.28) al cambio de estado descrito, primero es necesario integrarlas. Puesto que la entalpía y la entropía son funciones de estado, la trayectoria de integración es arbitraria; la figura 6.1 muestra la trayectoria más indicada para los datos. Puesto que los datos indican que C_P es una función débil de T y que tanto V como β son funciones débiles de P, resulta. entonces satisfactorio hacer la integración con promedios aritméticos. Los resultados de la integración de las ecuaciones (6.27) y (6.28) son

$$\Delta H = \langle C_P\rangle(T_2 - T_1) + \langle V\rangle(1 - \langle\beta\rangle T_2)(P_2 - P_1)$$

y

$$\Delta S = \langle C_P\rangle \ln\frac{T_2}{T_1} - \langle\beta\rangle\langle V\rangle(P_2 - P_1)$$

donde para P = 1 bar

$$\langle C_P\rangle = \frac{75.305 + 75.314}{2} = 75.310 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

y para t = 50°C

$$\langle V\rangle = \frac{18.234 + 18.174}{2} = 18.204 \text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

$$\langle\beta\rangle = \frac{458 + 568}{2} \times 10^{-6} = 513 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$$

Después de sustituir valores numéricos en la ecuación para ΔH, se tiene

$$\Delta H = 75.310(323.15 - 298.15) + \frac{(18.204)[1 - (513 \times 10^{-6})(323.15)](1\,000 - 1)}{10 \text{ cm}^3\text{ bar J}^{-1}}$$

$$\Delta H = 1\,883 + 1517 = 3\,400 \text{ J mol}^{-1}$$

De manera similar para ΔS,

$$\Delta S = 75.310 \ln\frac{323.15}{298.15} - \frac{(513 \times 10^{-6})(18.204)(1\,000 - 1)}{10 \text{ cm}^3\text{ bar J}^{-1}}$$

$$\Delta S = 6.06 - 0.93 = 5.13 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

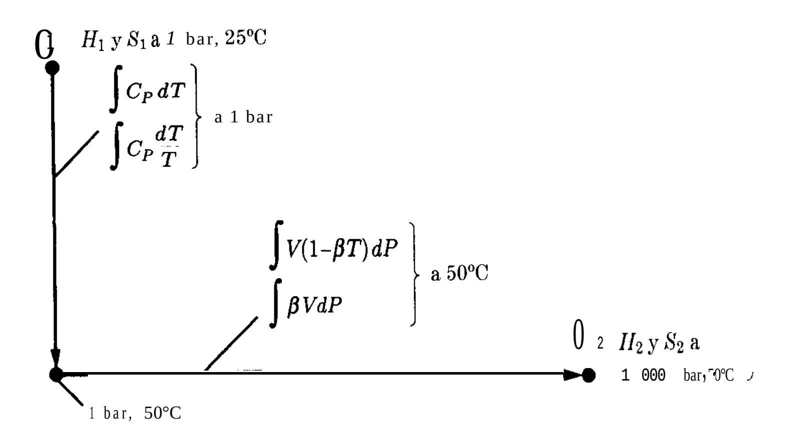


Figura 6.1: Trayectoria de cálculo del ejemplo 6.1.

Nótese que el efecto de un cambio de presión de casi 1 000 bar sobre la entalpía y la entropía del agua líquida es menor que el de un cambio de temperatura de sólo 25°C.

Ejemplo 6.2 Desarrolle las relaciones entre propiedades adecuadas para el ***fluido incompresible,*** el cual es un modelo de fluido para el que β y κ son cero (véase sección 3.1). Esta es una idealización empleada con frecuencia en la mecánica de fluidos.

SOLUCIÓN Para un fluido incompresible, las ecuaciones (6.27) y (6.28) se convierten en

$$dH = C_P dT + V dP \tag{A}$$

y

$$dS = C_P \frac{dT}{T} \tag{B}$$

Por tanto, la entalpía de un fluido incompresible es función tanto de la temperatura como de la presión, mientras que la entropía es una función exclusiva de la temperatura, independiente de P. De la ecuación (6.26) se observa que la energía interna también es una función exclusiva de la temperatura y, por tanto, esta dada por la ecuación

$$dU = C_V dT \tag{C}$$

Al aplicar la ecuación (6.12), el criterio de exactitud, a la ecuación ***(A),*** se tiene que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Sin embargo, la definición de β dada por la ecuación (3.2), indica que la derivada del miembro derecho es igual a βV, la cual es cero para un fluido incompresible. Esto significa que C_P es una función exclusiva de la temperatura, independiente de P.

La relación de C_P con C_V para un fluido incompresible también es de interés. Para su deducción se necesita una ecuación para S, análoga a la (6.28), pero en la que las variables independientes sean T y V. En este caso, $S = S(T, V)$, y

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{D}$$

Lo que queda entonces es evaluar las derivadas parciales. La división de la ecuación (6.7) por dT y la restricción a V constante da como resultado

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Sin embargo, $(\partial U/\partial T)_V$ está definida por la ecuación (2.19) como C_V. Por tanto,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{E}$$

La derivada de la entropía con respecto al volumen está dada directamente por la ecuación (6.15):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Al aplicar la ecuación (3.4) a un cambio de estado a V constante, se convierte en

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \tag{F}$$

De acuerdo con las dos últimas ecuaciones,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta}{\kappa} \tag{G}$$

Al combinar las ecuaciones (D), (E) y (G) se obtiene

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{\beta}{\kappa}dV \tag{H}$$

Para un cambio de estado dado, las ecuaciones (6.28) y (H) deben proporcionar el mismo valor de dS, motivo por el que pueden igualarse. La expresión resultante, después de reacomodar términos, es

$$(C_P - C_V)dT = \beta TV\,dP + \frac{\beta T}{\kappa}\,dV$$

Con la restricción a V constante, la expresión anterior se reduce a

$$C_P - C_V = \beta TV\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

La eliminación de la derivada con ayuda de la ecuación (*F*) da como resultado

$$C_P - C_V = \beta TV\left(\frac{\beta}{\kappa}\right)$$

Puesto que $\beta = 0$, el miembro derecho de esta ecuación es cero, siempre y cuando el cociente indeterminado β/κ sea finito. Puesto que para fluidos reales este cociente es finito, una hipótesis contraria para el fluido modelo sería irracional. Es así como la definición de un fluido incompresible presupone que este cociente es finito, por lo que puede concluirse que para tal fluido las capacidades caloríficas a volumen y a presión constantes son idénticas. Por tanto, puede escribirse

$$C_P = C_V = c$$

Las relaciones entre propiedades fundamentales para fluidos homogéneos de composición constante dadas por las ecuaciones (6.7) a (6.10) muestran que cada una de las propiedades termodinámicas U, ti, A y G está relacionada con una par de variables especiales. En particular, la ecuación (6. 10),

$$dG = V\,dP - S\,dT \tag{6.10}$$

expresa la relación funcional

$$G = G(P, T)$$

Por tanto, las variables especiales, *o canónicas*,[2] para. la energía de Gibbs son la temperatura y la presión. Puesto que estas variables se pueden medir y controlar directamente, la energía de Gibbs resulta ser una propiedad termodinámica de gran utilidad potencial.

Puede obtenerse una forma alternativa de la ecuación (6. 10), la relación entre propiedades fundamentales, mediante la identidad:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT$$

Al sustituir dG por la ecuación (6.10) y G por la (6.3), se tiene que, después de la reducción algebraica,

$$\boxed{d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT} \tag{6.29}$$

La ventaja de esta ecuación es que todos los términos son adimensionales; por otra parte, en contraste con la ecuación (6. 10), en el miembro derecho aparece la entalpía en lugar de la entropía.

Las ecuaciones tales como la (6.10) y la (6.29) son demasiado generales para su aplicación práctica directa, pero esto puede remediarse fácilmente si se les restringe. Es así como de la ecuación (6.29) se tiene de inmediato que

[2]En este caso el término canónico significa que las variables se apegan a una regla general que es sencilla y clara.

$$\frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P}\right]_T \tag{6.30}$$

$$\frac{H}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_P \tag{6.31}$$

Cuando G/RT se conoce como una función de *T* y *P*, los términos V/RT y H/RT se obtienen por diferenciación. Las demás propiedades están dadas por ecuaciones que las definen. En particular,

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT}$$

y

$$\frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

Por tanto, cuando se conoce la forma en que G/RT (o G) está relacionada con sus variables canónicas, *T* y *P*, esto es, cuando $G/RT = g(T, P)$, entonces pueden evaluarse todas las demás propiedades termodinámicas mediante operaciones matemáticas sencillas. Por consiguiente, la energía de Gibbs sirve como una ***función generadora*** de las demás propiedades termodinámicas, y representa de manera implícita información ***completa*** de las propiedades.

La relación entre propiedades fundamentales que está más íntimamente relacionada con la mecánica estadística es la ecuación (6.9), la cual expresa la diferencial de la energía de Helmholtz como una función de sus variables canónicas *T* y *V*:

$$dA = -P\,dV - S\,dT \tag{6.9}$$

En relación con la ecuación (4.11) se recalcó que la función de partición $\mathcal{Z}$ es una función de estado a partir de la cual pueden encontrarse todas las propiedades termodinámicas, una vez que ésta se conoce como una función de *T* y *V*. La relación que ésta tiene con la energía de Helmholtz se desprende de la ecuación (5.23):

$$S = k \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} \tag{5.23}$$

la cual puede escribirse como

$$U - TS = -kT \ln \mathcal{Z}$$

Si se hace referencia a la ecuación (6.2), ésta muestra que el miembro izquierdo de la expresión anterior es, por definición, la energía de Helmholtz A. Por tanto,

$$\boxed{A = -kT \ln \mathcal{Z}} \tag{6.32}$$

Esta ecuación proporciona una conexión directa entre la termodinámica y la mecánica estadística. Puesto que $R = kN_A$, donde N_A es el número de Avogadro, la ecuación (6.32) puede expresarse también como

$$\frac{A}{RT} = -\frac{\ln Z}{N_A}$$

Las ecuaciones (6.29) a (6.31) para la energía de Gibbs tienen Sus contrapartes análogas para la energía de Helmholtz. Éstas son, a partir de las ecuaciones (6.9) y (6.2),

$$d\left(\frac{A}{RT}\right) = -\frac{P}{RT}dV - \frac{U}{RT^2}dT \qquad (6.35)$$

$$\frac{P}{RT} = -\left[\frac{\partial(A/RT)}{\partial V}\right]_T \qquad (6.34)$$

$$\frac{U}{RT} = -T\left[\frac{\partial(A/RT)}{\partial T}\right]_V \qquad (6.35)$$

Las demás propiedades provienen de ecuaciones que las definen:

$$\frac{S}{R} = \frac{U}{RT} - \frac{A}{RT}$$

$$\frac{H}{RT} = \frac{U}{RT} + \frac{PV}{RT}$$

Nótese que la ecuación (4.12) se desprende de inmediato de las ecuaciones (6.35) y (6.32).

Por tanto, cuando se conoce la forma en que A/RT (o $\ln Z$) está relacionada con sus variables canónicas, T y V, entonces pueden evaluarse todas las demás propiedades termodinámicas mediante operaciones matemáticas sencillas. La energía de Helmholtz y, por consiguiente, la función de partición sirven como *funciones* generadoras de las demás propiedades termodinámicas, y representan de manera implícita información completa sobre las propiedades.

Si bien la mecánica estadística es una herramienta poderosa para la estimación de propiedades termodinámicas, su aplicación requiere de un número enorme de cálculos. La simulación molecular, la cual se lleva a cabo mediante computadoras de gran velocidad, es la mejor manera de hacer la conexión entre los estados microscópicos de la materia y sus propiedades macroscópicas manifiestas. Con las técnicas de Monte Carlo, la generación de un número muy grande de réplicas microscópicas de un sistema que contiene alrededor de 100 moléculas, sirve para crear un conjunto a partir del cual pueda deducirse la función de partición de la ecuación (4. ll) mediante estadísticas apropiadas. La función de energía potencial intermolecular es la clave para la predicción precisa de las propiedades termodiná-

micas de los fluidos reales, y ésta es un área de continua investigación. La simulación molecular es un tema extenso que se estudia con detalle en otros textos.[3]

6.2 Propiedades residuales

Desafortunadamente, no hay ningún método experimental conveniente para determinar los valores numéricos de G o G/RT, y las ecuaciones que se obtienen directamente de la energía de Gibbs tienen un uso práctico reducido. Sin embargo, el concepto de energía de Gibbs como una. función generadora de otras propiedades termodinámicas conduce a una propiedad muy relacionada, para la cual los valores numéricos se obtienen con facilidad. De esta manera, se define la energía de Gibbs ***residual*** como

$$G^R \equiv G - G^{gi} \tag{6.36}$$

donde G y G^{gi} son los valores reales y de gas ideal de la energía de Gibbs a las mismas temperatura y presión. Es posible definir otras propiedades residuales de una manera análoga. Por ejemplo, el volumen residual es

$$V^R \equiv V - V^{gi} \tag{6.37}$$

de aquí que

$$V^R = V - \frac{RT}{P}$$

Puesto que $V = ZRT/P$, el volumen residual y el factor de compresibilidad están relacionados:

$$V^R = \frac{RT}{P}(Z - 1) \tag{6.38}$$

De hecho, es posible escribir una definición general para propiedades residuales:

$$\boxed{M^R \equiv M - M^{gi}} \tag{6.39}$$

donde M es el valor molar de cualquier propiedad termodinámica extensiva, esto es, V, U, H, S o G.

La ecuación (6.29), escrita para el caso especial de un gas ideal, se convierte en

$$d\left(\frac{G^{gi}}{RT}\right) = \frac{V^{gi}}{RT}dP - \frac{H^{gi}}{RT^2}dT$$

[3] R. L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, PTR Prentice Hall, Englemood 'Cliffs, NJ, 1994. Se consideran tanto las simulaciones con el método de Monte Carlo como la dinámica molecular, las cuales tienen una base diferente.

Si se resta esta ecuación de la (6.29) se tiene que

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT \tag{6.40}$$

Esta relación *de propiedades* fundamentales para propiedades residuales se aplica a los fluidos de composición constante. A partir de ella, se obtiene de inmediato

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P}\right]_T \tag{6.41}$$

Y

$$\frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_P \tag{6.42}$$

Por otra parte, la ecuación que define la energía de Gibbs, G = ***H – TS,*** escrita para el caso especial de un gas ideal, es $G^{gi} = H^{gi} - TS^{gi}$; por diferencia,

$$G^R = H^R - TS^R$$

a partir de la cual se obtiene la entropía residual:

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \tag{6.43}$$

En consecuencia, la energía residual de Gibbs sirve como una función generadora de las demás propiedades residuales y es aquí donde se tiene una conexión directa con el experimento, la cual está dada por la ecuación (6.41), escrita como

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP \qquad (T \text{ constante})$$

Al integrar desde una presión cero hasta una presión arbitraria ***P,*** se tiene que

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{V^R}{RT}dP \qquad (T \text{ constante})$$

donde en el límite inferior se ha hecho G^R/RT igual a cero sobre la base de que el estado a presión cero es un estado de gas ideal. De acuerdo con la ecuación (6.38), este resultado se convierte en

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T \text{ constante}) \tag{6.44}$$

Si se deriva la ecuación (6.44) con respecto a la temperatura, y de acuerdo con la ecuación (6.42), se tiene que

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} \qquad (T \text{ constante}) \tag{6.45}$$

Al combinar las ecuaciones (6.44) y (6.45) con la (6.43),

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T \text{ constante}) \tag{6.46}$$

El factor de compresibilidad está definido como $Z = PV/RT$; por tanto, los valores de Z y de $(\partial Z/\partial T)_P$ provienen de datos ***PVT*** experimentales, y las dos integrales de las ecuaciones (6.44) a (6.46) se evalúan numéricamente o con ayuda de métodos gráficos. Como alternativa, las dos integrales pueden evaluarse analíticamente cuando Z se expresa mediante una ecuación de estado. En consecuencia, dados los datos ***PVT*** o una ecuación de estado apropiada, es posible evaluar H^R y S^R y de aquí todas las demás propiedades residuales. Esta es la conexión directa con el experimento que hace que las propiedades residuales sean esenciales para la aplicación práctica de la termodinámica.

La ecuación (6.39), aplicada a la entalpía y la entropía, se escribe como

$$H = H^{gi} + H^R \qquad y \qquad S = S^{gi} + S^R$$

Por tanto, H y S se obtienen mediante una simple suma a partir de las correspondientes propiedades del gas ideal y residuales. Las expresiones generales para H^{gi} y S^{gi} se obtienen por integración de las ecuaciones (6.22) y (6.23) a partir de un estado de gas ideal con condiciones de referencia T_0 y P_0 hasta el estado de gas ideal a T y P:[4]

$$H^{gi} = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_P^{gi}\, dT$$

Y

$$S^{gi} = S_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

La sustitución en las ecuaciones anteriores da como resultado

$$H = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_P^{gi}\, dT + H^R \tag{6.47}$$

[4]Las propiedades termodinámicas para compuestos orgánicos en el estado de gas ideal están dadas por M. Frenkel, G. J. Kabo, K. N. Marsh, G. N. Roganov y R. C. Wilhoit, *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, Thermodynamics Research Center, Texas A&M Univ. System, College Station, Texas, 1994.

Y

$$S = S_0^{gi} + \int_{T_0}^{T} C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \qquad (6.48)$$

Recuérdese (secciones 4.1 y 5.6) que para fines de cálculo, las integrales de las ecuaciones (6.47) y (6.48) están representados por

R*ICPH(TO,T;A,B,C,D,) y R*ICPS (TO, T;A, B, C, D)

Las ecuaciones (6.47) y (6.48) pueden expresarse alternativamente para incluir las capacidades caloríficas promedio introducidas en las secciones 4.1 y 5.6:

$$H = H_0^{gi} + \langle C_P^{gi} \rangle_H (T - T_0) + H^R \qquad (6.49)$$

Y

$$S = S_0^{gi} + \langle C_P^{gi} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \qquad (6.50)$$

donde H^R y S^R están dadas por las ecuaciones (6.45) y (6.46). De nuevo, para fines computacionales, las capacidades caloríficas promedio están representadas por

R*MCPH(TO,T;A,B,C,D) y R*MCPS (TO,T;A,B,C,D)

Puesto que las ecuaciones de la termodinámica que se obtienen de la primera y segunda leyes no permiten el cálculo de valores absolutos de entalpía y entropía, y puesto que todo lo que se requiere en la práctica son valores relativos, las condiciones en el estado de referencia T_0 y P_0 se eligen por conveniencia, y los valores que se asignan a H_0^{gi} *y* S_0^{gi} son arbitrarios. Los únicos datos que se necesitan para aplicar las ecuaciones (6.49) y (6.50) son las capacidades caloríficas de gas ideal y datos *PVT*. Una vez que se conocen V, H *y* S para condiciones de T *y* P dadas, las demás propiedades termodinámicas se desprenden de las ecuaciones que las definen.

Ahora resulta evidente el valor que tienen las ecuaciones para gases ideales. Ellas son importantes porque proporcionan una base conveniente para el cálculo de las propiedades de los gases reales. Aunque las ecuaciones (6.45) y (6.46) tal como están escritas se aplican únicamente a gases, los propiedades residuales también tienen validez para los líquidos. Sin embargo, la ventaja de las ecuaciones (6.47) y (6.48) al aplicarlas a los gases es que H^R *y* S^R, que son los términos que contienen todos los cálculos complejos, son *residuales* generalmente muy pequeños. Ellos tienen el papel de factores de corrección para los términos mayores, H^{gi} y S^{gi}. Para los líquidos esta ventaja se pierde en gran medida, debido a que H^R *y* S^R deben incluir los cambios grandes en la entalpía y la entropía por efecto de la

Tabla 6.1: **Factores** de compresibilidad Z para el isobutano.

P/bar	340 K	350 K	360 K	370 K	380 K
0.1	***0.99700***	0.99719	***0.99737***	***0.99753***	***0.99767***
0.5	***0.98745***	0.98830	***0.98907***	***0.98977***	***0.99040***
2	***0.95895***	0.96206	***0.96483***	***0.96730***	***0.96953***
4	***0.92422***	0.93069	***0.93635***	0.94132	***0.94574***
6	0.88742	0.89816	***0.90734***	0.91529	***0.92223***
8	0.84575	0.86218	0.87586	0.88745	***0.89743***
10	0.79659	0.82117	0.84077	0.85695	0.87061
12	......	0.77310	0.80103	0.82315	0.84134
14	......	.....	0.75506	0.78531	0.80923
15.41		.....	0.71727		

vaporización. Los cambios en las propiedades de los líquidos usualmente se calculan por integración de las ecuaciones (6.27) y (6.28), tal como se ilustró en el ejemplo 6.1.

Ejemplo 6.3 Calcule la entalpía y entropía del vapor saturado de isobutano a 360 K a partir de la siguiente información:

1. La tabla 6.1 contiene datos del factor de compresibilidad (valores de Z) para el vapor de isobutano.
2. La presión de vapor de isobutano a 360 K es 15.41 bar.
3. Haga H_0^{gi} = 18 115.0 J mol^{-1} y S_0^{gi} = 295.976 J mol^{-1} K^{-1} para el estado de referencia de gas ideal a 300 K y 1 bar. [Estos valores están de acuerdo con los adoptados por R. D. Goodwin y W. M. Haynes, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 1051, 1982.]
4. La capacidad calorífica de gas ideal del vapor de isobutano en cl rango de temperatura de interés está dada por

$$C_P^{gi}/R = 1.7765 + 33.037 \times 10^{-3} T \qquad (T/\text{K})$$

SOLUCIÓN El cálculo de H^R y S^R a 360 Ky 15.41 bar, mediante la aplicación de las ecuaciones (6.45) y (6.46), requiere la evaluación de dos integrales:

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} \qquad \text{y} \qquad \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$$

Para hacer la integración gráfica se necesitan gráficas sencillas de $(\partial Z/\partial T)_P/P$ y $(Z-1)/P$ contra P. Los valores de $(Z-1)/P$ se calculan directamente a partir de los datos sobre el factor de compresibilidad a 360 K. La cantidad $(\partial Z/\partial T)_P/P$ requiere la evaluación de la derivada parcial $(\partial Z/\partial T)_P$, dada por la pendiente de una gráfica de Z contra Ta presión constante. Para este fin, se elaboran gráficas por separado de Z contra T para cada presión a la cual se conoce el valor del factor de compresibilidad, y para cada curva se determina una pendiente a 360 K (por ejemplo, por cons-

trucción de una línea tangente a 360 K). La tabla 6.2 contiene los datos para construir las gráficas requeridas.

Tabla 6.2: Valores de los integrandos requeridos en el ejemplo 6.3. Los valores entre paréntesis se obtienen por extrapolación.

P/bar	$[(\partial Z/\partial T)_P/P] \times 10^4$/K^{-1} bar^{-1}	$[-(Z-1)/P] \times 10^2$/bar^{-1}
0	(1.780)	(2.590)
0.1	1.700	2.470
0.5	1.514	2.186
2	1.293	1.759
4	1.290	1.591
6	1.395	1.544
8	1.560	1.552
10	1.777	1.592
12	2.073	1.658
14	2.432	1.750
15.41	(2.720)	(1.835)

Los valores de las dos integrales son

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} = 26.37 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$$

Y

$$\int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} = -0.2596$$

Por consiguiente, de acuerdo con la ecuación (6.45),

$$\frac{H^R}{RT} = -(360)(26.37 \times 10^{-4}) = -0.9493$$

y, por la ecuación (6.46),

$$\frac{S^R}{R} = -0.9493 - (-0.2596) = -0.6897$$

Para $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1},

$$H^R = (-0.9493)(8.314)(360) = -2\ 841.3\ \text{J mol}^{-1}$$

Y

$$S^R = (-0.6897)(8.314) = -5.734\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Los valores de las integrales de las ecuaciones (6.47) y (6.48) son

8.314*ICPH(300,360;1.7765,33.037E-3,0.0,0.0) = 6 324.8 J mol^{-1}

Y

8.314*ICPS(300,360;1.7765,33.037E-3,0.0,0.0) = 19.174 J mol^{-1} K^{-1}

Al sustituir los valores numéricos en las ecuaciones (6.47) y (6.48), se tiene que

$$H = 18\,115.0 + 6\,324.8 - 2\,841.3 = 21\,598.5 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$S = 295.976 + 19.174 - 8.314 \ln 15.41 - 5.734 = 286.676 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Si bien los cálculos se han realizado para un solo estado, pueden evaluarse las entalpías y entropías para cualquier número de estados si se tienen disponibles los datos adecuados. Después de haber completado un conjunto de cálculos, no hay un compromiso irrevocable con respecto a los valores inicialmente asignados a H_0^{gi} y S_0^{gi}. La escala de valores para la entalpía o la entropía puede recorrerse mediante la adición de una constante a todos los valores. De esta manera pueden darse valores arbitrarios a H y S para algún estado particular, de modo que se tengan escalas convenientes para un propósito u otro. Un corrimiento en la escala no afecta las diferencias entre los valores de las propiedad.

El cálculo exacto de las propiedades termodinámicas para la construcción de una tabla o diagrama es una tarea muy exigente, rara vez requerida de un ingeniero. Sin embargo, los ingenieros hacen un uso práctico de las propiedades termodinámicas, y la comprensión de los métodos empleados para calcularlas conduce a la apreciación de cierta incertidumbre asociada con los valores de una propiedad. La inexactitud se debe principalmente a dos causas. Primera, los datos experimentales son difíciles de medir y están sujetos a error. Por otra parte, a menudo son incompletos y se extienden por interpolación y extrapolación. Segunda, aun cuando se tengan disponibles datos ***PVT*** confiables, se pierde exactitud cada vez que se necesita de un proceso de diferenciación en el cálculo de las propiedades. Lo anterior lleva al hecho de que se requieren datos muy exactos para producir valores de entalpía y entropía adecuados para cálculos en ingeniería.

6.3 Sistemas de dos fases

El diagrama ***PT*** de la figura 3.1 muestra curvas que representan las fronteras de fase de una sustancia pura. Cada vez que se cruza una de estas curvas ocurre una transición de fase a temperatura y presión constantes, y como resultado de ésta los valores molares o específicos de las propiedades termodinámicas extensivas cambian de manera abrupta. Es así como el volumen molar o específico de un líquido saturado es muy diferente del que tiene como vapor saturado a la misma T y P. Lo anterior también es cierto para la energía interna, la entalpía y la entropía. La excepción es la energía de Gibbs molar o específica, la que para una sustancia pura

no cambia durante una transición de fase tal como la fusión, la vaporización o la sublimación. Considérese un líquido puro en equilibrio con su vapor, contenido en un conjunto pistón/cilindro a una temperatura T y la correspondiente presión de vapor P^{sat}. Cuando se evapora una cantidad diferencial de líquido a temperatura y presión constantes, la aplicación de la ecuación (6.6) al proceso se reduce a $d(nG) = 0$. Puesto que el número de moles n es constante, $dG = 0$, y esto requiere que la energía de Gibbs molar (o específica) del vapor sea idéntica a la del líquido. De manera más general, para dos fases α y β de una especie pura que coexisten en equilibrio,

$$G^\alpha = G^\beta \tag{6.51}$$

donde G^α y G^β son las energías molares de Gibbs de cada fase.

La ecuación de Clapeyron, introducida en la sección 4.3, se desprende de esta igualdad. Si la temperatura de un sistema de dos fases cambia, entonces la presión también debe hacerlo de acuerdo con la relación entre la presión de vapor y la temperatura, si se desea que las dos fases sigan coexistiendo en equilibrio. Puesto que la ecuación (6.51) es válida para este cambio, se tiene

$$dG^\alpha = dG^\beta$$

Después de sustituir las expresiones para dG^α y dG^β dadas por la ecuación (6.10), se llega a

$$V^\alpha dP^{sat} - S^\alpha dT = V^\beta dP^{sat} - S^\beta dT$$

la que, después de reacomodarla, se convierte en

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}}$$

El cambio de entropía $\Delta S^{\alpha\beta}$ y el cambio de volumen $\Delta V^{\alpha\beta}$ representan los cambios que se presentan cuando una cantidad unitaria de una especie química pura se transfiere de una fase α a otra β a la temperatura y presión de equilibrio. La integración de la ecuación (6.8) para este cambio proporciona el calor latente de transición de fase:

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T\Delta S^{\alpha\beta}$$

Por tanto, $\Delta S^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha\beta}/T$, y su sustitución en la expresión anterior conduce a lo siguiente

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}} \tag{6.52}$$

que es la ecuación de Clapeyron. Para el caso particularmente importante de una transición de fase de líquido l a vapor v, esta ecuación se escribe como

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\Delta V^{lv}} \tag{6.53}$$

Ejemplo 6.4 Para la vaporización a bajas presiones, pueden introducirse aproximaciones razonables en la ecuación (6.53) si se supone que la fase de vapor se encuentra en el estado de gas ideal y que el volumen molar del líquido es despreciable comparado con el volumen molar del vapor. ¿Cómo afectan estas suposiciones a la ecuación de Clapeyron?

SOLUCIÓN Las hipótesis pueden expresarse por

$$\Delta V^{lv} = V^v = \frac{RT}{P^{sat}}$$

Con esto la ecuación (6.53) se convierte en

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{RT^2/P^{sat}}$$

o

$$\frac{dP^{sat}/P^{sat}}{dT/T^2} = \frac{\Delta H^{lv}}{R}$$

o

$$\Delta H^{lv} = -R\,\frac{d\ln P^{sat}}{d(1/T)}$$

Esta ecuación aproximada, conocida como ecuación de Clausius/Clapeyron, relaciona directamente el calor latente de vaporización con la curva de presión de vapor. Específicamente, la ecuación muestra que ΔH^{lv} es proporcional a la pendiente de una gráfica de $\ln P^{sat}$ contra $1/T$. Los datos experimentales para muchas sustancias indican que tales gráficas producen líneas que casi son rectas. De acuerdo con la ecuación de Clausius/Clapeyron, esto implica que ΔH^{lv} es casi constante, virtualmente independiente de T. Esto no es cierto, ya que ΔH^{lv} disminuye en forma monótona al aumentar la temperatura desde el punto triple hasta el punto crítico, donde se vuelve cero. Las hipótesis sobre las que se basa la ecuación de Clausius/Clapeyron tienen validez aproximada sólo a presiones bajas.

La ecuación de Clapeyron es una relación termodinámica exacta que proporciona una conexión importante entre las propiedades de fases diferentes. Cuando se aplica al cálculo de calores latentes de vaporización, su uso presupone un conocimiento de la relación presión de vapor contra temperatura. Puesto que la termodinámica no impone ningún modelo de comportamiento material, ya sea en general 0 para especies particulares, tales relaciones son empíricas. Tal como se notó en el ejemplo 6.4, una gráfica de $\ln P^{sat}$ contra $1/T$ en general proporciona una línea casi recta, esto es,

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} \tag{6.54}$$

donde A y B son constantes para una especie dada. Esta ecuación proporciona una aproximación gruesa de la relación de la presión de vapor para todo el intervalo de temperatura, desde el punto triple hasta el punto crítico. Asimismo, brinda una base excelente para la interpolación entre valores con un espaciamiento razonable entre ellos.

La ecuación de Antoine, que es más satisfactoria para uso general, tiene la forma

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \tag{6.55}$$

Una de las ventajas principales de esta ecuación es que los valores de las constantes A, B y C pueden obtenerse con facilidad para un número grande de especies químicas.[5] Cada conjunto de constantes es válido para un intervalo específico de temperatura, y no debe emplearse fuera de él.

La representación exacta de los datos de la presión de vapor sobre un intervalo grande de temperatura requiere de una ecuación de mayor complejidad. La ecuación de Wagner es una de las mejores disponibles en la actualidad; expresa la presión reducida de vapor como una función de la temperatura reducida:

$$\ln P_r^{sat} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau} \tag{6.56}$$

donde

$$\tau \equiv 1 - T_r$$

y A, B, C y D son constantes. Los valores de las constantes ya sea para esta ecuación o para la (6.55), están dadas por Reed, Prausnitz y Poling para muchas especies.[6]

Cuando un sistema consiste en fases de líquido y vapor saturados que coexisten en equilibrio, el valor total de cualquier propiedad extensiva del sistema de dos fases es la suma de las propiedades totales de las fases. Para el volumen esta relación es

$$nV = n^l V^l + n^v V^v$$

donde V es el volumen del sistema tomando un mol como referencia, y el número total de moles es $n = n^l + n^v$. Después de dividir por n,

$$V = x^l V^l + x^v V^v$$

donde x^l y x^v representan las fracciones del sistema total, que son líquido y vapor, respectivamente. Puesto que $x^l = 1 - x^v$,

[5] S. Ohe, *Computer Aided Data Book of Vapor Pressure*, Data Book Publishing Co., Tokio, 1976; T. Boublik, V. Fried y E. Hala, *The Vapor Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam, 1984.

[6] R.C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., Ap. A, McGraw-Hill, 1987.

$$V = (1 - x^v)V^l + x^vV^v$$

En esta ecuación las propiedades V, V^l y V^v pueden ser ya sea valores molares o de unidad de masa. La fracción masa 0 molar del sistema que es vapor x^v se conoce como ***calidad.*** Pueden escribirse ecuaciones análogas para las otras propiedades termodinámicas extensivas. Todas estas relaciones pueden resumirse con la ecuación

$$M = (1 - x^v)M^l + x^vM^v \tag{6.57}$$

donde M representa a V, U, H, S, etcétera.

6.4 Diagramas termodinámicos

Un diagrama termodinámico representa la temperatura, la presión, el volumen, la entalpía y la entropía de una sustancia en una sola gráfica. (Algunas veces no se incluyen datos para todas estas variables, pero el término se conserva.) Los diagramas más comunes son: temperatura/entropía, presión/entalpía (usualmente $\ln P$ contra H) y entalpía/entropía (también conocido como diagrama de *Mollier*). Las designaciones se refieren a las variables seleccionadas para las coordenadas. Si bien es posible tener otros diagramas, éstos se usan muy rara vez.

Las figuras 6.2 a 6.4 muestran las características generales de los tres diagramas más comunes. Estas figuras están basadas en datos para el agua, pero

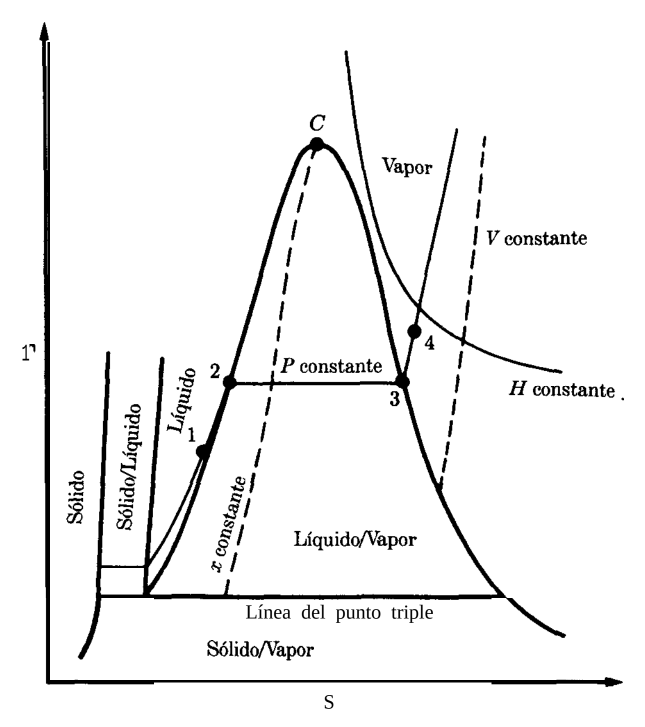


Figura 6.2: Diagrama *TS*.

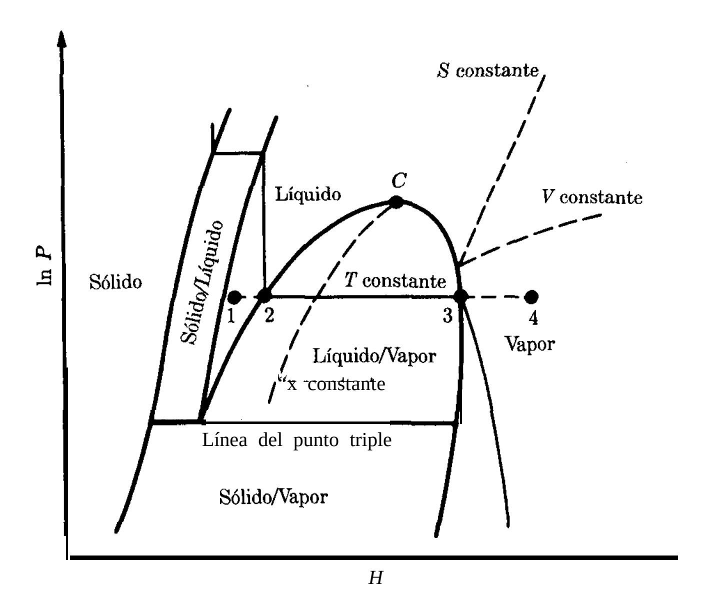


Figura 6.3: Diagrama ***PH.***

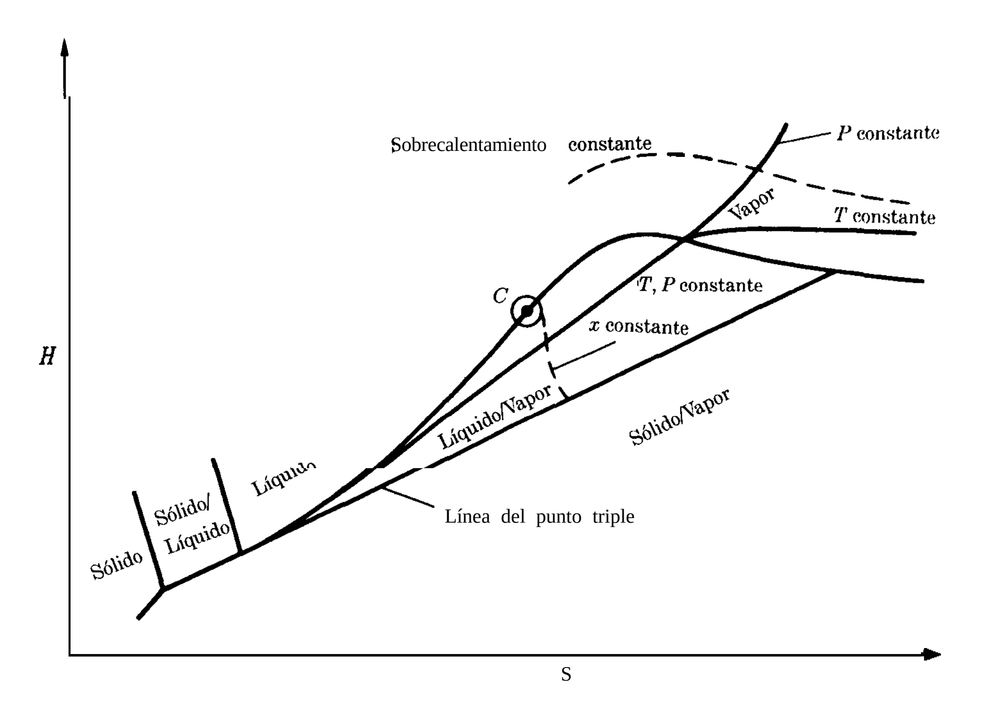


Figura 6.4: Diagrama de Mollier.

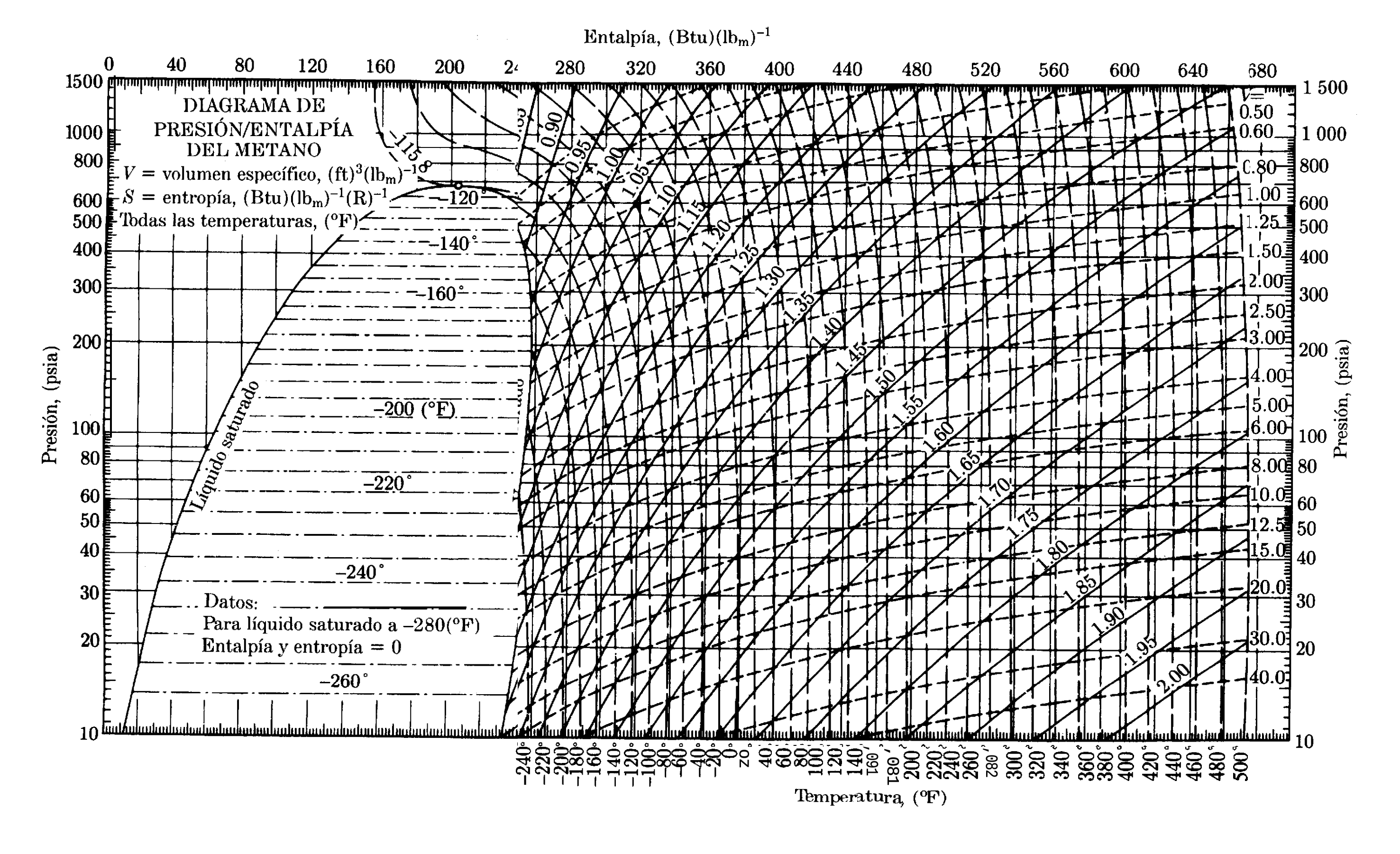


Figura 6.5: Diagrama *PH* del metano. (*Reproducido con permiso de Shell Development Company, derechos reservados 1945.* Publicado por C. S. Matthews y C. O. Hurd, *Trans. AIChE*, vol. 42, pp. 55-78, 1946.)

su carácter general es el mismo para todas las sustancias. Los estados de dos fases, los cuales caen sobre líneas en el diagrama *PT* de la figura 3.1, residen sobre áreas de estos diagramas y el punto triple de la figura 3.1 se convierte en una línea. Cuando en la región líquido/vapor se muestran líneas de calidad constante, los valores de las propiedades para las mezclas de dos fases se leen directamente del diagrama. El punto crítico está identificado por la letra C, y la curva continua que pasa por él representa los estados del líquido saturado (a la izquierda de C) y de vapor saturado (a la derecha de C). El diagrama de Mollier (figura 6.4)' usualmente no incluye datos de volumen. En la región de vapor o gas, aparecen líneas de temperatura constante y de *sobrecalentamiento* constante. La palabra sobrecalentamiento es un término que se utiliza para designar la diferencia entre la temperatura real y la temperatura de saturación, ambas a la misma presión.

Los diagramas termodinámicos incluidos en este libro son el diagrama *PH* de la figura 6.5 para el metano, el diagrama de Mollier de la cubierta interna trasera del libro para el vapor de agua y el diagrama *PH* de la figura 9.3 para el tetrafluoroetano.

Los diagramas termodinámicos resultan convenientes para trazar las trayectorias de varios procesos. Por ejemplo, considérese la operación de la caldera de una planta de vapor para la generación de potencia. El estado inicial es agua líquida a una temperatura menor a la de su punto de ebullición; el estado final es vapor en la región de sobrecalentamiento. A medida que el agua entra a la caldera y es calentada, su temperatura aumenta a presión constante (línea 1-2 de las figuras 6.2 y 6.3) hasta que se alcanza la saturación. Del punto 2 al 3, el agua se vaporiza y la temperatura permanece constante durante el proceso. A medida que se añade más calor, el vapor se sobrecalienta a lo largo de la línea 3-4. En un diagrama de presión/entalpía (figura 6.3) todo el proceso está representado por una línea horizontal, la cual corresponde a la presión de la caldera. Puesto que la compresibilidad de un líquido es pequeña a temperaturas muy por debajo de T_c, las propiedades de los líquidos cambian con mucha lentitud con respecto a la presión. Por tanto, en un diagrama *TS* (figura 6.2), las líneas de presión constante en la región líquida se encuentran muy próximas entre sí, y la línea 1-2 casi coincide con la curva de líquido saturado.

Un proceso adiabático reversible es isentrópico y, por tanto, está representado sobre un diagrama *TS* por una línea vertical. De aquí que la trayectoria seguida por el fluido en turbinas y compresores adiabáticos reversibles sea simplemente una línea vertical que parte de la presión inicial y llega a la presión final. Lo anterior también es cierto en los diagramas *HS* o de Mollier.

6.5 Tablas de propiedades termodinámicas

En muchos casos las propiedades termodinámicas aparecen notificadas en tablas. La ventaja es que, en general, los datos pueden presentarse con mayor exactitud que en los diagramas, pero a cambio de esto se introduce la necesidad de interpolar.

En el apéndice F aparecen las tablas termodinámicas, tanto en unidades SI como inglesas, para vapor de agua saturado desde el punto normal de congelación

hasta el punto crítico y para vapor sobrecalentado sobre un intervalo grande de presión. Los valores están dados en intervalos suficientemente cercanos, de modo que la interpolación lineal sea satisfactoria. La primera tabla para cada sistema de unidades presenta las propiedades de equilibrio del líquido y vapor saturados a incrementos pares de la temperatura. A la entalpía y entropía se les asignan de manera arbitraria valores de cero para el estado de líquido saturado en el punto triple. La segunda tabla es para la región gaseosa y proporciona las propiedades del vapor sobrecalentado a temperaturas mayores que la temperatura de saturación para una presión dada. El volumen, la energía interna, la entalpía y la entropía se tabulan como funciones de la presión a varias temperaturas. Las tablas de vapor son la compilación más completa de las propiedades de un material. Sin embargo, se tienen disponibles tablas para otras sustancias.[7]

Ejemplo 6.5 Se tiene vapor de agua sobrecalentado, originalmente a presión y temperatura P_1 y T_1. El vapor se expande a través de una tobera a una presión P_2. Si se supone que el proceso es reversible y adiabático, y que se alcanza el equilibrio, determine el estado del vapor en la salida de la tobera para las siguientes condiciones:

a) $P_1 = 1000$ kPa, $t_1 = 260°$C y $P_2 = 200$ kPa.

b) $P_1 = 150$(psia), $t_1 = 500$(°F) y $P_2 = 30$(psia).

SOLUCIÓN Puesto que el proceso es reversible y adiabático, el cambio en la entropía del vapor es cero.

a) El estado inicial del vapor es el siguiente (los datos fueron tomados de las tablas de vapor SI):

$$t_1 = 260°\text{C}$$
$$P_1 = 1000 \text{ kPa}$$
$$H_1 = 2\,965.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$
$$S_1 = 6.9680 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Para el estado final,

$$P_2 = 200 \text{ kPa}$$
$$S_2 = S_1 = 6.9680 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Puesto que la entropía del vapor saturado a 200 kPa es mayor que S_2, el estado final se encuentra en la región de dos fases. En este caso, la ecuación (6.57) aplicada a la entropía se convierte en

$$S = (1 \quad x^v)S^l + x^v S^v$$

[7]R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., Sec. 2, McGraw-Hill, Nueva York, 1996, proporcionan datos para muchas sustancias químicas comunes. Véase también N. B. Vargaftik, *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases*, 2a. ed., Hemisphere Publishing Corp., Washington, DC, 1975. Los datos para refrigerantes aparecen en *ASHRAE Handbook: Fundamentals*, American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 1993.

de aquí que

$$6.9680 = 1.5301(1 - x^v) + 7.1268x^v$$

donde 1.5301 y 7.1268 son las entropías del líquido y vapor saturados a 200 kPa. Al resolver, se obtiene

$$x^v = 0.9716$$

Tomando una unidad de masa como base, la mezcla tiene un 97.16 por ciento de vapor y 2.84 por ciento de líquido, y su entalpía se obtiene mediante la aplicación de la ecuación (6.57):

$$H = (0.0284)(504.7) + (0.9716)(2\,706.7) = 2\,644.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

b) El estado inicial del vapor es el siguiente (datos tomados de las tablas de vapor en unidades inglesas):

$$t_1 = 500(°\text{F})$$
$$P_1 = 150(\text{psia})$$
$$H_1 = 1\,274.3(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$
$$S_1 = 1.6602(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}(\text{R})^{-1}$$

En el estado final,

$$P_2 = 30(\text{psia})$$
$$S_2 = S_1 = 1.6602(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}(\text{R})^{-1}$$

Puesto que la entropía del vapor saturado a 30(psia) es mayor que S_2, el estado final se encuentra en la región de dos fases. La ecuación (6.57) aplicada a la entropía se escribe como

$$S = (1 - x^v)S^l + x^v S^v$$

por lo que

$$1.6602 = 0.3682(1 - x^v) + 1.699x^v$$

donde 0.3682 y 1.6995 son las entropías del líquido y vapor saturados a 30(psia). Al resolver, se tiene que

$$x^v = 0.9705$$

Si se toma como base una unidad de masa, la mezcla tiene un 97.05 por ciento de vapor y 2.95 por ciento de líquido, y su entalpía se obtiene a partir de otra aplicación de la ecuación (6.57):

$$H = (0.0295)(218.9) + (0.9705)(1\,164.1) = 1\,136.2(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

6.6 Correlaciones generalizadas de propiedades para gases

De las dos clases de datos necesarios para la evaluación de las propiedades termodinámicas, capacidades caloríficas y datos *PVT,* los últimos son los que faltan' con mayor frecuencia. Afortunadamente, los métodos generalizados desarrollados en

la sección 3.6 para el factor de compresibilidad también pueden aplicarse a las propiedades residuales.

Las ecuaciones (6.45) y (6.46) pueden ponerse en forma generalizada mediante la sustitución de las relaciones

$$P = P_c P_r \qquad T = T_c T_r$$

$$dP = P_c\, dP_r \qquad dT = T_c\, dT_r$$

Las ecuaciones resultantes son

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \tag{6.58}$$

Y

$$\frac{S^R}{R} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (Z-1) \frac{dP_r}{P_r} \tag{6.59}$$

Los términos que aparecen en los miembros derechos de estas ecuaciones dependen únicamente del límite superior P_r de las integrales y de la temperatura reducida en la que se evalúan éstas. Por tanto, los valores de H^R/RT_c y S^R/R puede determinarse de una vez por todas a cualquier temperatura y presión reducidas a partir de datos generalizados sobre el factor de compresibilidad.

La correlación para Z está basada en la ecuación (3.46):

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

Al derivar, se tiene que

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r}$$

Después de sustituir Z y $(\partial Z/\partial T_r)_{P_r}$ en las ecuaciones (6.58) y (6.59) se obtiene lo siguiente

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \omega T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

Y

$$\frac{S^R}{R} = -\int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^0 - 1\right] \frac{dP_r}{P_r} - \omega \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^1\right] \frac{dP_r}{P_r}$$

Las primeras integrales de los miembros derechos de estas dos ecuaciones pueden evaluarse numérica o gráficamente para varios valores de T_r y P_r a partir de los

datos para Z^0 dados en las tablas E.1 y E.3, mientras que las integrales que están multiplicadas por ω en cada ecuación pueden evaluarse de manera similar a partir de los datos correspondientes a Z^1 dados en las tablas E.2 y E.4. Como alternativa, su evaluación puede hacerse con base en una ecuación de estado; Lee y Kesler emplearon este medio para extender su correlación generalizada para las propiedades residuales.

Si los primeros términos de los miembros derechos de las ecuaciones anteriores (incluyendo el signo menos), son representados por $(H^R)^0/RT_c$ y $(S^R)^0/R$, y si los términos que están precedidos por ω, junto con los signos negativos que les anteceden, son representados por $(H^R)^1/RT_c$ y $(S^R)^1/R$, entonces puede escribirse

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega\frac{(H^R)}{RT_c} \tag{6.60}$$

Y

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega\frac{(S^R)^1}{R} \tag{6.61}$$

Los valores calculados de las cantidades $(H^R)^0/RT_c$, $(H^R)^1/RT_c$, $(S^R)^0/R$ y $(S^R)^1/R$, tal como fueron determinados por Lee y Kesler, están dados en las tablas E.5 a E.12 como funciones de T_r y P_r. Estos valores, junto con las ecuaciones (6.60) y (6.61), permiten la estimación de entalpías y entropías residuales sobre la base del principio de estados correspondientes para tres parámetros, tal como fue desarrollado por Lee y Kesler (sección 3.6). La naturaleza de estas correlaciones está indicada en la figura 6.6, la cual presenta una gráfica de $(H^R)^0/RT_c$ contra P_r para seis isotermas.

El uso exclusivo de las tablas E.5 y E.6 para $(H^R)^0/RT_c$ y las tablas E.9 y E.10 para $(S^R)^0/R$, proporciona correlaciones de dos parámetros para estados correspondientes, las que permiten obtener con rapidez estimaciones burdas de las propiedades residuales.

Los fluidos para los cuales la energía potencial intramolecular $\mathcal{U}(r)$ está dada por la ecuación de Lennard- Jones (sección 3.8) se dice que son (como una clase) *conformes*. De manera más general, una clase de fluidos, para los que $\mathcal{U}(r)$ tiene la misma forma funcional, es conforme. Una propiedad de los fluidos conformes es que éstos obedecen al teorema de dos parámetros de los estados correspondientes, tal como está enunciado en la sección 3.6. Es así como es posible distinguir clases diferentes de fluidos conformes mediante las distintas formas funcionales de Cl(r), las cuales obedecen a diferentes correlaciones de estados correspondientes. Por tanto, la finalidad del factor acéntrico en las correlaciones tipo Pitzer (como en las Lee/Kesler) es diferenciar clases de **fluidos** conformes no polares, principalmente sobre la base de una asimetría molecular. Estas clases entonces satisfacen al teorema de tres parámetros de estados correspondientes. Existe un conjunto extendido de correlaciones de Lee/Kesler[8] que incorpora un cuarto parámetro para caracte-

[8]R. L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, Sec. 11.5 y Ap. 11, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994.

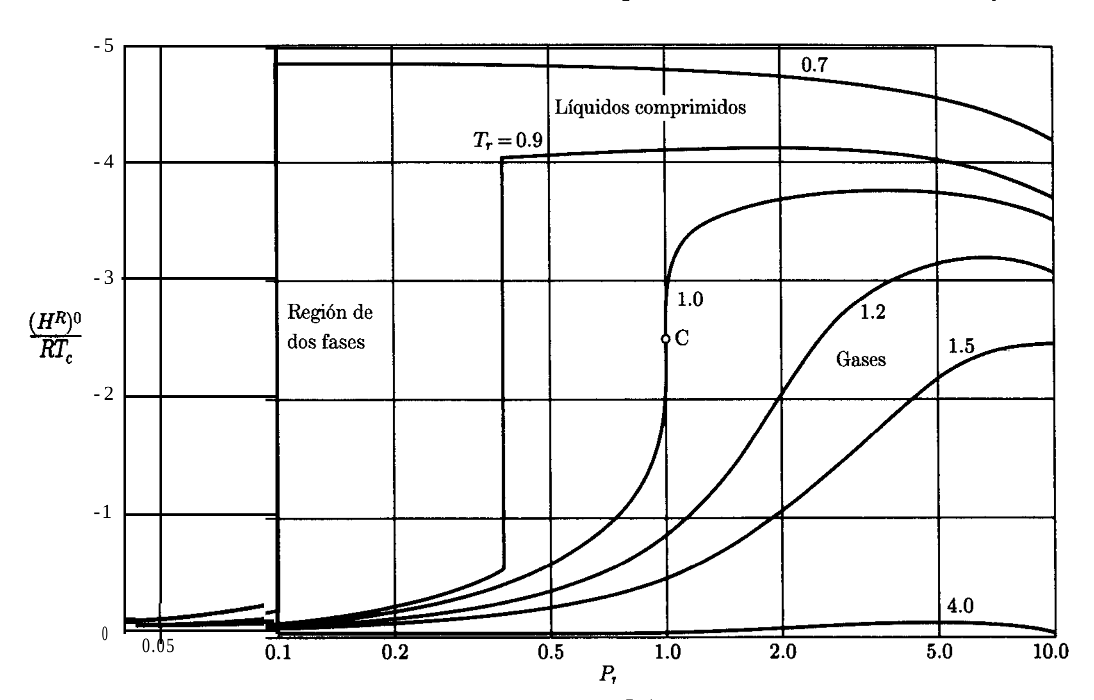


Figura 6.6: Correlación de Lee/Kesler para $(H^R)^0/RT_c$ como una función de T_r y P_r.

rizar clases de fluidos conformes *polares*. Es así como existe una colección incluso más grande de clases conformes de fluidos que cumplen el teorema de estados correspondientes de cuatro parámetros.

Al igual que con la correlación generalizada del factor de compresibilidad, la complejidad de las funciones $(H^R)^0/RT_c$, $(H^R)^1/RT_c$, $(S^R)^0/R$ y $(S^R)^1/R$ impide su representación general mediante ecuaciones sencillas. Sin embargo, las correlaciones para Z basadas en los coeficientes viriales generalizados y válidas a presiones bajas, pueden extenderse a las propiedades residuales. La ecuación que relaciona a Z con las funciones B^0 y B^1 se dedujo en la sección 3.6 a partir de las ecuaciones (3.47) Y (3.48):

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

De esta expresión, se tiene que

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} = P_r\left(\frac{dB^0/dT_r}{T_r} - \frac{B^0}{T_r^2}\right) + \omega P_r\left(\frac{dB^1/dT_r}{T_r} - \frac{B^1}{T_r^2}\right)$$

Después de sustituir estas expresiones en las ecuaciones (6.58) y (6.59), se obtiene lo siguiente

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r \int_0^{P_r} \left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r} \right) + \omega \left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r} \right) \right] dP_r$$

Y

$$\frac{S^R}{R} = -\int_0^{P_r} \left(\frac{dB^0}{dT_r} - \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) dP_r$$

Puesto que B^0 y B^1 son funciones exclusivas de la temperatura, la integración a temperatura constante da como resultado

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right] \tag{6.62}$$

Y

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) \tag{6.63}$$

La dependencia de B^0 y B^1 de la temperatura reducida está dada por las ecuaciones (3.50) y (3.51). Si se derivan estas ecuaciones, entonces se obtienen expresiones para dB^0/dT_r y dB^1/dT_r. Por tanto, las cuatro ecuaciones necesarias para la aplicación de las ecuaciones (6.62) y (6.63) son

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \tag{3.50}$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \tag{6.64}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \tag{3.51}$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} \tag{6.65}$$

La figura 3.15, la cual está dibujada específicamente para la correlación del factor de compresibilidad, también se emplea como guía para la confiabilidad de las correlaciones de las propiedades residuales basadas en los segundos coeficientes del virial generalizados. Sin embargo, todas las correlaciones de propiedad residual son menos precisas que las correlaciones del factor de compresibilidad sobre las que se basan y son, por tanto, menos confiables para moléculas fuertemente polares y asociadas.

Las correlaciones generalizadas para H^R y S^R, junto con las capacidades caloríficas del gas ideal, permiten el cálculo mediante las ecuaciones (6.47) y (6.48) de valores de entalpía y entropía para gases a cualquier temperatura y presión. Para un cambio del estado 1 al 2, se escribe la ecuación (6.47) para los dos estados:

$$H_2 = H_0^{gi} + \int_{T_0}^{T_2} C_P^{gi} dT + H_2^R$$

$$H_1 = H_0^{gi} + \int_{T_0}^{T_1} C_P^{gi} dT + H_1^R$$

El cambio de entalpía del proceso, AH = $H_2 - H_1$, está dado por la diferencia entre estas dos ecuaciones:

$$\boldsymbol{AH} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{gi}\, dT + H_2^R - H_1^R \tag{6.66}$$

De manera similar, de acuerdo con la ecuación (6.48) para la entropía, se tiene que

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \tag{6.67}$$

De nuevo, estas ecuaciones pueden escribirse en forma alternativa como:

$$\boldsymbol{AH} = \langle C_P^{gi} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R \tag{6.68}$$

Y

$$\Delta S = \langle C_P^{gi} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \tag{6.69}$$

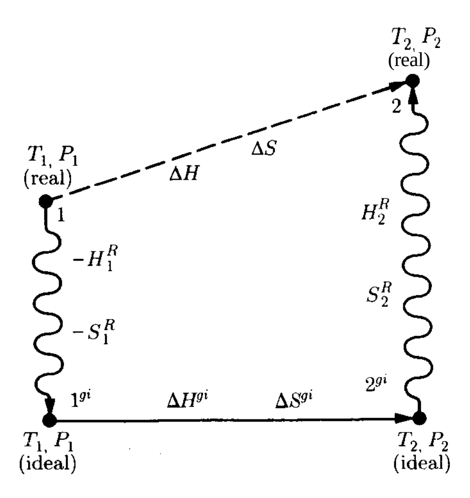


Figura 6.7: Trayectoria de cálculo para los cambios de propiedad AH y AS.

Ya se han dado nombres tanto a las funciones computacionales útiles en la evaluación de las integrales de las ecuaciones (6.66) y (6.67) como a las capacidades caloríficas promedio de las ecuaciones (6.68) y (6.69), así que se hará lo mismo para las funciones útiles en la evaluación de H^R y S^R. La ecuación (6.62) en combinación con las ecuaciones (3.50), (6.64), (3.51) y (6.65) proporciona una función para la evaluación de H^R/RT_c, a la que, para fines computacionales, se le asignará el nombre

```
HRB(TR,PR,OMEGA)
```

Por tanto, un valor numérico de H^R está representado por

```
R*TC*HRB(TR,PR,OMEGA)
```

De manera similar, las ecuaciones (6.63) a (6.65) proporcionan una función para evaluar S^R/R, cuyo nombre es

```
SRB(TR,PR,OMEGA)
```

En consecuencia, un valor numérico de S^R está representado por

```
R*SRB(TR,PR,OMEGA)
```

En el apéndice D se encuentran los programas de computadora que evalúan estas funciones.

Los términos de los miembros derechos de las ecuaciones (6.66) a (6.69) se asocian con facilidad con etapas de una *trayectoria de cálculo,* que va del estado inicial al estado final de un sistema. Por tanto, en la figura 6.7, la trayectoria real del estado 1 al estado 2 (línea punteada) está remplazada por una trayectoria de cálculo de tres etapas. La etapa 1 $\rightarrow 1^{gi}$ representa un proceso hipotético que transforma un gas real en uno ideal a T_1 y P_1. Los cambios de entalpía y entropía para este proceso son

$$H_1^{gi} - H_1 = - H_1^R$$

$$S_1^{gi} = S_1 = - S_1^R$$

En la etapa $1^{gi} \rightarrow 2^{gi}$, los cambios ocurren en el estado de gas ideal de (T_1, P_1) a (T_2, P_2). Para este proceso,

$$\Delta H^{gi} = H_2^{gi} - H_1^{gi} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{gi}\, dT \tag{6.70}$$

Y

$$\Delta S^{gi} = S_2^{gi} - S_1^{gi} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad (6.71)$$

Finalmente, la etapa $2^{gi} \rightarrow 2$ es otro proceso hipotético que transforma al gas ideal de nuevo en un gas real a T_2 y P_2. En este caso,

$$H_2 - H_2^{gi} = H_2^R$$

Y

$$S_2 - S_2^{gi} = S_2^R$$

Las ecuaciones (6.66) y (6.67) son el resultado de la suma de los cambios de entalpía y entropía de las tres etapas.

Ejemplo 6.6 Estime V, U, H y S para el vapor de l-buteno a 200°C y 70 bar, si H y S se hacen igual a cero para el líquido saturado a 0°C. Suponga que los únicos datos que se tienen son

T_c = 420.0 K $\qquad P_c$ = 40.43 bar $\qquad \omega$ = 0.191

T_n = 266.9 K (punto normal de ebullición)

$$C_P^{gi}/R = 1.967 + 31.630 \times 10^{-3}T - 9.837 \times 10^{-6}T^2 \qquad (T/\mathrm{K})$$

SOLUCIÓN El volumen del vapor de l-buteno a 200°C y 70 bar se calcula directamente con la ecuación $V = ZRT/P$, donde Z está dado por la ecuación (3.46) con los valores de Z^0 y Z^1 interpolados en las tablas E.3 y E.4. Para las condiciones reducidas,

$$T_r = \frac{200 + 273.15}{420.0} = 1.127 \qquad P_r = \frac{70}{40.43} = 1.731$$

se encuentra que

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.485 + (0.191)(0.142) = 0.512$$

de aquí que

$$V = \frac{(0.512)(83.14)(473.15)}{70} = 287.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para H y S se emplea una trayectoria de cálculo similar a la de la figura 6.7, que parte de un estado inicial de l-buteno líquido saturado a 0°C, donde H y S son cero, aun estado final de interés. En este caso se requiere una etapa inicial de vaporización, con lo que se tiene la trayectoria de cálculo de cuatro etapas de la figura 6.8. Las etapas son

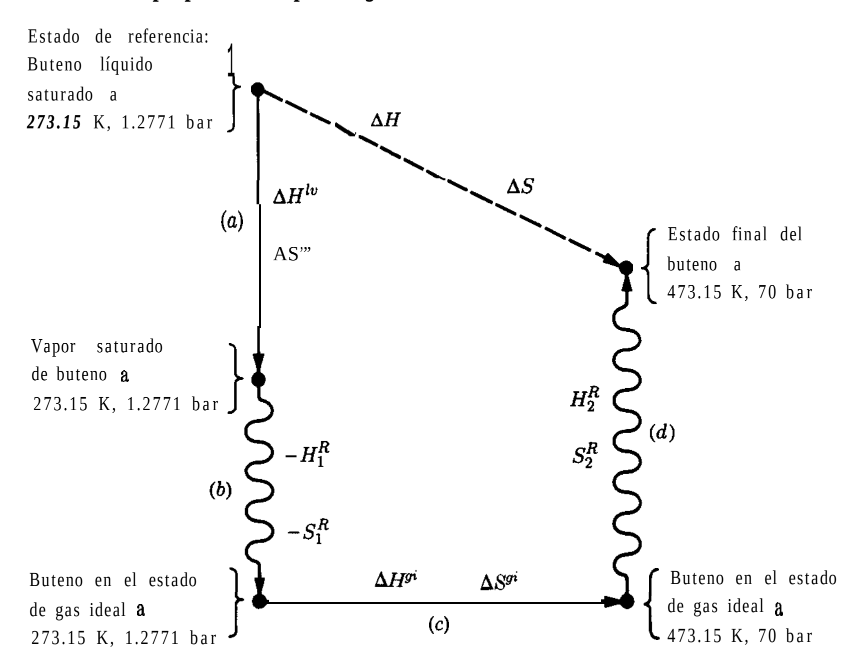


Figura 6.8: Trayectoria de cálculo del ejemplo 6.5.

a) Vaporización a T_1 y $P_1 = P^{sat}$.
b) Transición al estado de gas ideal en (T_1, P_1).
c) Cambio a (T_2, P_2) en el estado de gas ideal.
d) Transición al estado final real en (T_2, P_2).

Etapa a): Vaporización del l-buteno líquido saturado a 0°C. Es necesario estimar la presión de vapor ya que ésta no se especifica. Un método para hacerlo se basa en la ecuación (6.54):

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$

Se conocen dos puntos sobre la curva presión de vapor: el punto normal de ebullición, para el que P^{sat} = 1.0133 bar a 266.9 K, y el punto crítico, para el que P^{sat} = 40.43 bar a 420.0 K. Para estos dos puntos,

$$\ln 1.0133 = A - \frac{B}{266.9}$$

Y

$$\ln 40.43 = A - \frac{B}{420.0}$$

La solución simultánea de estas dos ecuaciones da

$$A = 10.1260 \qquad \text{y} \qquad B = 2\,699.11$$

Para 0°C o 273.15 K, se tiene que $P^{sat} = 1.2771$ bar. Este resultado se emplea en las etapas *b*) y c). En este caso se necesita una estimación del calor latente de vaporización. La ecuación (4.18) proporciona este valor en el punto normal de ebullición, donde $T_{r_n} = 266.9/420.0 = 0.636$:

$$\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}} = \frac{1.092(\ln 40.43 - 1.013)}{0.930 - 0.636} = 9.979$$

de donde

$$\Delta H_n^{lv} = (9.979)(8.314)(266.9) = 22\ 137 \text{ J mol}^{-1}$$

La ecuación (4.19) ahora proporciona el calor latente a 273.15 K, donde $T_r = 273.151$ 420.0 = 0.650:

$$\frac{\Delta H^{lv}}{\Delta H_n^{lv}} = \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r_n}}\right)^{0.38}$$

o

$$\Delta H^{lv} = (0.350/0.364)^{0.38}(22\ 137) = 21\ 810 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$\Delta S^{lv} = \Delta H^{lv}/T = 21\ 8101273.15 = 79.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Etapa b): Transformación del vapor saturado de l-buteno en un gas ideal en las condiciones iniciales (T_1, P_1). Puesto que la presión es relativamente baja, los valores de H_1^R y S_1^R se estiman mediante las ecuaciones (6.62) y (6.63). Las condiciones reducidas son

$$T_r = 0.650 \qquad y \qquad P_r = 0.0316$$

El procedimiento computacional está representado por

$$\text{HRB}(0.650, 0.0316, 0.191) \equiv -0.0985$$

$$\text{SRB}(0.650, 0.0316, 0.191) \equiv -0.1063$$

de donde

$$H_1^R = (-0.0985)(8.314)(420.0) = -344 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S_1^R = (-0.1063)(8.314) = -0.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Tal como se indica en la figura 6.8, los cambios de propiedad para esta etapa son $-H_1^R$ y $-S_1^R$, debido a que el cambio es de estado de gas real al estado de gas ideal.

Etapa c): Cambios en el estado de gas ideal desde (273.15 K, 1.2771 bar) hasta (473.15 K, 70 bar). En este caso, ΔH^{gi} y ΔS^{gi} están dados por las ecuaciones (6.70) y (6.71), para las que se tiene (secciones 4.1 y 5.6)

8.314*ICPH(273.15,473.15;1.967,31.630E-3,-9.837E-6,0.0) $\equiv$ 20 564 J mol^{-1}

Y

8.314*ICPS(273.15,473.15;1.967,31.630E-3,-9.837E-6,0.0) $\equiv$ 55.474 J mol^{-1} K^{-1}

Por tanto, los resultados que se obtienen con las ecuaciones (6.70) y (6.71) son

$$\Delta H^{gi} = 20\,564 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$\Delta S^{gi} = 55.474 - 8.314 \ln \frac{70}{1.2771} = 22\ 18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Etapa cl): Transformación del l-buteno del estado de gas ideal al estado de gas real a T_2 y P_2. Las condiciones reducidas finales son

$$T_r = 1.127 \qquad \text{y} \qquad P_r = 1.731$$

Ala presión de esta etapa, que es mayor, H_2^R y S_2^R se obtienen mediante las ecuaciones (6.60) y (6.61), junto con la correlación de Lee/Kesler. Con los valores interpolados de las tablas E.7, E.8, E.ll y E.12 a T_r = 1.127 y P_r = 1.731, losvalores obtenidos por medio de estas ecuaciones son

$$\frac{H_2^R}{RT_c} = -2.294 + (0.191)(-0.713) = -2.294$$

Y

$$\frac{S_2^R}{R} = -1.566 + (0.191)(-0.726) = -1.705$$

de donde

$$H_2^R = (-2.294)(8.314)(420.0) = -8\,010 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S_2^R = (-1.705)(8.314) = -14.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Las sumas de los cambios de entalpía y entropía para las cuatro etapas dan los cambios totales para el proceso que conduce del estado inicial de referencia (donde H y S se han hecho iguales a cero) al estado final:

$$H = \Delta H = 21810 - (-344) + 20\,564 - 8\,010 = 34\,708 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$S = \Delta S = 79.84 - (-0.88) + 22.18 - 14.18 = 88.72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La energía interna es

$$U = H - PV = 34\ 708 - \frac{(70)(287.8)}{10\ \text{cm}^3\ \text{bar}\ \text{J}^{-1}} = 32\ 693\ \text{J mol}^{-1}$$

Estos resultados concuerdan mucho más con los valores experimentales que los del supuesto caso del vapor de l-buteno considerado como un gas ideal.

PROBLEMAS

6.1. Partiendo de la ecuación (6.8), demuestre que las isobaras en la región de vapor de un diagrama de Mollier (HS) deben tener una pendiente y curvatura positivas.

6.2. Utilice el hecho de que la ecuación (6.20) es una expresión diferencial exacta para demostrar que

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P$$

¿Cuál es el resultado de aplicar esta ecuación a un gas ideal?

6.3. Estime los cambios de entalpía y entropía cuando el amoniaco líquido a 270 K se comprime desde su presión de saturación de 381 kPa hasta 1200 kPa. Para el amoniaco líquido saturado a 270 K, V^l = 1.551 x 10^{-3} $\text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$ y β = 2.095 x 10^{-3} K^{-1}.

6.4. El isobutano líquido es estrangulado por una válvula desde un estado inicial de 360 K y 4 000 kPa hasta una presión final de 2 000 kPa. Estime el cambio de temperatura y el cambio de entropía del isobutano. El calor específico del isobutano líquido a 360 K es 2.78 J g^{-1} $^\circ\text{C}^{-1}$. Las estimaciones de V y β pueden encontrarse mediante la ecuación (3.52).

6.5. Se llena un recipiente rígido con agua líquida a 25°C y 1 bar. Si se añade calor al agua hasta que su temperatura llega a 50°C, ¿cuál es la presión desarrollada? El valor promedio de β entre 25 y 50°C es 36.2 x 10^{-5} K^{-1}. El valor de κ a 1 bar y 50°C es 4.42 x 10^{-5} bar^{-1} y puede suponerse independiente de P. El volumen específico del agua líquida a 25°C es 1.0030 cm^3 g^{-1}.

6.6. Estime el cambio de entropía en la vaporización del benceno a 50°C. La presión de vapor del benceno está dada por la ecuación:

$$\ln P^{sat}/\text{kPa} = 13.8858 - \frac{2\ 788.51}{t/^\circ\text{C} + 220.79}$$

a) Utilice la ecuación (6.53) con un valor estimado de ΔV^{lv}.

b) Utilice la ecuación de Clausius/Clapeyron del ejemplo 6.4.

6.7. Un flujo de gas propano se licua parcialmente mediante estrangulamiento, desde 200 bar y 370 K hasta 1 bar. ¿Qué fracción del gas se licua en este proceso? La presión de vapor del propano está dada por la ecuación (6.56) con parámetros: A = -6.72219, B = 1.33236, C = -2.13868, D = -1.38551.

6.8. El estado de $1(lb_m)$ de vapor de agua cambia de vapor saturado a 20(psia) a vapor sobrecalentado a 50(psia) y 1 000(°F). ¿Cuáles son los cambios de entalpía y entropía del vapor? ¿Cuáles serían los cambios de entalpía y entropía si el vapor de agua fuese un gas ideal?

6.9. El agua líquida muy pura puede subenfriarse a presión atmosférica hasta temperaturas muy por debajo de 0°C. Suponga que 1 kg de agua ha sido enfriado como un líquido hasta -6°C. Ahora se añade un pequeño cristal de hielo (de masa despreciable) como "semilla" al líquido subenfriado. Si los cambios subsecuentes ocurren adiabáticamente a presión atmosférica, ¿qué fracción del sistema se congela y cuál es su temperatura final? ¿Cuál es el valor de AS_{total} para el proceso y cuál es su característica irreversible? El calor latente de fusión del agua a 0°C es 333.4 J g^{-1} y el calor específico del agua líquida subenfriada es 4.226 J g^{-1} $°C^{-1}$.

6.10. Un sistema de dos fases de agua líquida y vapor de agua que se encuentra en equilibrio a 8 000 kPa contiene volúmenes iguales de líquido y vapor. Si el volumen total V^t = 0.15 m^3, ¿cuál es el valor de la entalpía total H^t y de la entropía total S^t?

6.11. Un recipiente contiene 1 kg de H_2O que existe como vapor y líquido en equilibrio a 1 000 kPa. Si el vapor ocupa 70 por ciento del volumen del recipiente, determine H y S para 1 kg de H_2O.

6.12. Un recipiente a presión contiene agua líquida y vapor de agua en el equilibrio a 350(°F). La masa total del líquido y el vapor es 3 (Ib,). Si el volumen de vapor es 50 veces el del líquido, ¿cuál es la entalpía total del contenido del recipiente?

6.13. El vapor húmedo a 230°C tiene una densidad de 0.025 g cm^{-3}. Determine x, H y S.

6.14. Un recipiente con un volumen de 0.15 m^3 contiene vapor de agua saturado a 150°C, el cual se enfría hasta 30°C. Determine el volumen y la masa final del agua *líquida* en el recipiente.

6.15. Se expande vapor húmedo a 1 100 kPa a entalpía constante (al igual que en un proceso de estrangulamiento) hasta llegar a 101.33 kPa, donde su temperatura es de 105°C. ¿Cuál es la calidad del vapor en su estado inicial?

6.16. Se expande vapor a 2 100 kPa y 260°C a entalpía constante (al igual que en un proceso de estrangulamiento) hasta 125 kPa. ¿Cuál es la temperatura del vapor en su estado final y cuál es su cambio de entropía? Si el vapor de agua fuese un gas ideal, ¿cuál sería su temperatura final y su cambio de entropía?

6.17. Se tiene vapor en un estado inicial de 300 (psia) y 500(°F) que se expande a entalpía constante (al igual que en un proceso de estrangulamiento) hasta 20(psia).¿Cuál es la temperatura del vapor en su estado final y cuál es su cambio de entropía? Si el vapor de agua fuese un gas ideal, ¿cuál sería su temperatura final y su cambio de entropía?

6.18. Se tiene vapor sobrecalentado que se expande isentrópicamente desde 500 kPa y 300°C hasta 50 kPa. ¿Cuál es su entalpía final?

6.19. Un recipiente rígido contiene 0.014 m^3 de vapor de agua saturado en equilibrio con 0.021 m^3 de agua líquida saturada a 100°C. Se transfiere calor al recipiente hasta que desaparece una fase, quedando entonces sólo una de ellas. ¿Qué fase (líquido o vapor) es la que permanece y cuál es su temperatura y presión? ¿Cuánto calor se transfiere en el proceso?

6.20. ¿Cuál es la fracción molar de vapor de agua en el aire que se satura con agua a 25°C y 101.33 kPa? ¿A 50°C y 101.33 kPa?

6.21. Un recipiente con una capacidad de 0.25 m^3 se llena con vapor de agua saturado a 1 500 kPa. Si el recipiente se enfría hasta que el 25 por ciento del vapor se condensa, ¿cuánto calor se transfiere y cuál es la presión final?

6.22. Un recipiente con una capacidad de 2 m^3 contiene 0.02 m^3 de agua líquida y 1.98 m^3 de vapor de agua a 101.33 kPa. ¿Cuánto calor debe añadirse al contenido del recipiente para que se evapore toda el agua líquida?

6.23. Un recipiente rígido de 0.4 m^3 se llena con vapor a 800 kPa y 350°C. ¿Cuánto calor debe transferirse del vapor para llevar su temperatura a 200°C?

6.24. Un dispositivo pistón/cilindro contiene un kilogramo de vapor de agua a 800 kPa y 200°C.

a) Si el vapor experimenta una expansión isotérmica y mecánicamente reversible hasta alcanzar 150 kPa, ¿cuánto calor debe absorber?

b) Si el vapor experimenta una expansión adiabática reversible hasta 150 kPa, ¿cuál es su temperatura final y cuánto trabajo realiza?

6.25. Se tiene vapor de agua a 2 000 kPa con una humedad del 6 por ciento. El vapor se calienta a presión constante hasta 575°C. ¿Cuánto calor se requiere por kilogramo?

6.26. Se tiene vapor de agua a 2 700 kPa con una calidad de 0.90. El vapor experimenta una expansión adiabática reversible, en un proceso donde no hay flujo, hasta 400 kPa. Luego se añade calor a volumen constante hasta que se convierte en vapor saturado. Determine Q y W para el proceso.

6.27. Un conjunto pistón/cilindro contiene cuatro kilogramos de vapor de agua a 400 kPa y 175°C. El vapor experimenta una compresión isotérmica y mecánicamente reversible hasta alcanzar tal presión final como para quedar saturado. Determine Q y W del proceso.

6.28. Un dispositivo pistón/cilindro contiene un kilogramo de agua a 25°C y 1 bar. El agua se comprime mediante un proceso isotérmico y mecánicamente reversible hasta una presión de 1 500 bar. Determine Q, W, ΔU, AH y AS dados $\beta = 250 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ y $\kappa = 45 \times 10^{-6}$ bar-‘.

6.29. Un dispositivo pistón/cilindro trabaja en un ciclo con vapor de agua como fluido de trabajo y ejecuta las siguientes etapas:

- El vapor a 550 kPa y 200°C se calienta a volumen constante hasta alcanzar una presión de 800 kPa.
- A continuación el vapor se expande, reversible y adiabáticamente, hasta la temperatura inicial de 200°C.
- Finalmente, el vapor se comprime mediante un proceso isotérmico y mecánicamente reversible, hasta llegar a la presión inicial de 550 kPa.

¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

6.30. Un dispositivo pistón/cilindro trabaja en un ciclo con vapor como fluido de trabajo y lleva a cabo las etapas siguientes:

- El vapor saturado a 300(psia) se calienta a presión constante hasta 900(°F).
- A continuación el vapor se expande, adiabática y reversiblemente, hasta la temperatura inicial, que es de 417.35(°F).
- Finalmente, el vapor se comprime mediante un proceso isotérmico mecánicamente reversible hasta llegar al estado inicial.

¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

6.31. En una turbina se expande vapor de agua de manera adiabática y reversible. El vapor entra a la turbina a 4 000 kPa y 400°C.

a) ¿Para qué presión de descarga el chorro de salida de la turbina es vapor saturado?

b) ¿Para qué presión de descarga el chorro de salida es vapor húmedo con una calidad de 0.95?

6.32. Una turbina de vapor, que funciona reversible y adiabáticamente, toma vapor sobrecalentado a 2 000 kPa y lo descarga a 50 kPa.

a) ¿Cuál es el sobrecalentamiento mínimo necesario para que no exista humedad en la salida?

b) ¿Cuál es la potencia de salida de la turbina si ésta trabaja bajo estas condiciones y la rapidez de flujo de vapor es de 5 kg s^{-1}?

6.33. La prueba de operación de una turbina de vapor produce los siguientes resultados. Cuando se alimenta vapor a la turbina a 1350 kPa y 375°C, la salida de la turbina a 10 kPa es vapor saturado. Si se supone que la operación es adiabática y que los cambios en las energías cinética y potencial son despreciables, determine la eficiencia de la turbina, esto es, el cociente del trabajo real efectuado por la turbina y el trabajo de una turbina que trabaja isentrópicamente a partir de las mismas condiciones iniciales hasta la misma presión de salida.

6.34. Una. turbina de vapor funciona adiabáticamente con una rapidez de flujo de vapor de 25 kg s^{-1}. El vapor es alimentado a 1 300 kPa y 400°C, y se descarga a 40 kPa y 100°C. Determine la potencia de salida de la turbina y la eficiencia de su operación en comparación con la de una turbina que trabaja de manera reversible y adiabática a partir de las mismas condiciones iniciales hasta la misma presión final.

6.35. Sean P_1^{sat} y P_2^{sat} los valores de la presión de vapor de saturación de un líquido puro a las temperaturas absolutas T_1 y T_2. Justifique la siguiente fórmula de interpolación para la estimación de la presión de vapor P^{sat} a un temperatura intermedia *T:*

$$\ln P^{sat} = \ln P_1^{sat} + \frac{T_2(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} \ln \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

6.36. Suponiendo que la ecuación (6.54) es válida, deduzca la *fórmula* ***de Edmister*** para la estimación del factor acéntrico:

$$\omega = \frac{3}{7}\left(\frac{\theta}{1 - e}\right) \log P_c - 1$$

donde $\theta \equiv T_n/T_c$, T_n es el punto normal de ebullición y P_c está en (atm).

6.37. A partir de datos de tablas de vapor, estime los valores de las propiedades residuales V^R, H^R y S^R para el vapor a 225°C y 1 600 kPa, y compárelos con los obtenidos mediante una correlación generalizada adecuada.

6.38. A partir de los datos contenidos en las tablas de vapor:

a) Determine valores numéricos de G^l y G^v para el líquido y vapor saturados a 1 000 kPa. ¿Estos valores deben ser iguales?

b) Determine los valores numéricos de $\Delta H^{lv}/T$ y ΔS^{lv} a 1 000 kPa. Estos valores, ¿deben ser iguales?

c) Encuentre los valores numéricos de V^R, H^R y S^R para el vapor saturado a 1000 kPa.

d) Estime un valor para dP^{sat}/dT a 1 000 kPa y aplique la ecuación de Clapeyron para evaluar ΔS^{lv} a 1 000 kPa. ¿En qué medida concuerda este resultado con el que aparece en las tablas de vapor?

Aplique las correlaciones generalizadas apropiadas para la evaluación de V^R, H^R y S^R para el vapor saturado a 1 000 kPa. ¿En qué medida se comparan estos resultados con los obtenidos en c) ?

6.39. A partir de los datos de las tablas de vapor:

a) Determine valores numéricos de G^l y G^v para el líquido y vapor saturados a 150 (psia). Estos valores, ¿deben ser los mismos?

b) Determine valores numéricos de $\Delta H^{lv}/T$ y ΔS^{lv} a 150(psia). Estos valores, ¿deben ser iguales?

c) Encuentre valores numéricos de V^R, H^R y S^R para el vapor saturado a 150(psia).

d) Estime un valor de dP^{sat}/dT a 150(psia) y aplique la ecuación de Clapeyron para evaluar ΔS^{lv} a 150(psia). ¿En qué medida concuerda este resultado con el valor que aparece en las tablas de vapor?

Aplique las correlaciones generalizadas apropiadas para la evaluación de V^R, H^R y S^R del vapor saturado a 150(psia). ¿En qué medida se comparan estos resultados con los obtenidos en c)?

6.40. Estime V^R, H^R y S^R para el 1,3-butadieno a 500 Ky 21 bar mediante las correlaciones generalizadas que considere apropiadas.

6.41. Estime V^R, H^R y S^R para el dióxido de carbono a 400 Ky 200 bar mediante el empleo de las correlaciones generalizadas que considere apropiadas.

6.42. Estime V^R, H^R y S^R para el dióxido de azufre a 450 K y 35 bar mediante el empleo de las correlaciones generalizadas que considere apropiadas.

6.43. Se tiene vapor que experimenta un cambio desde un estado inicial a 450°C y 3 000 kPa hasta uno final de 140°C y 235 kPa. Determine ΔH y ΔS:

a) A partir de los datos de las tablas de vapor.

6) Mediante las ecuaciones para un gas ideal.

c) Mediante correlaciones generalizadas apropiadas.

6.44. Se tiene gas propano a 1 bar y 35°C. El gas se comprime hasta llevarlo a un estado final de 135 bar y 195°C. Estime el volumen molar del propano en el estado final y los cambios de entalpía y entropía del proceso. En su estado inicial, el propano puede suponerse como un gas ideal.

6.45. Se tiene propano a 70°C y 101.33 kPa. El propano se comprime isotérmicamente hasta una presión de 1 500 kPa. Estime, para el proceso, AH y AS mediante el empleo de correlaciones generalizadas apropiadas.

6.46. Estime el volumen molar, la entalpía y la entropía del 1,3-butadieno como vapor saturado y como líquido saturado a 380 K. La entalpía y la entropía se hacen igual a cero para el estado de *gas* ideal a 101.33 kPa y 0°C. La presión de vapor del 1,3-butadieno a 380 K es 1919.4 kPa.

6.47. Estime el volumen molar, la entalpía y la entropía del *n*-butano como vapor saturado y como líquido saturado a 370 K. La entropía y la entalpía se hacen igual a cero para el estado de gas ideal a 101.33 kPa y 273.15 K. La presión de vapor del n-butano a 370 K es 1 435 kPa.

6.48. Cinco moles de cloruro de calcio se combinan con 10 moles de agua líquida en un recipiente cerrado y rígido, de alta presión, con una capacidad de 750 cm^3. El acetileno gaseoso se produce mediante la reacción

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$$

Las condiciones iniciales son 25°C y 1 bar, y la reacción es completa. Para una temperatura final de 125°C, determine:

a) La presión final.

b) El calor transferido.

A 125°C, el volumen molar del $Ca(OH)_2$ es 33.0 $cm^3\ mol^{-1}$. Ignore el efecto de cualquier gas presente al inicio en el tanque.

6.49. Se estrangula gas propileno a 127°C y 38 bar en un proceso de flujo en estado estable hasta alcanzar 1 bar, donde el gas puede suponerse como ideal. Estime la temperatura final del propileno y su cambio de entropía.

6.50. Se estrangula gas propano a 22 bar y 423 K en un proceso de flujo en estado estable hasta alcanzar una presión de 1 bar. Estime el cambio de entropía del propano provocado por este proceso. En su estado final, el propano puede suponerse como un gas ideal.

6.51. Se comprime isotérmicamente gas propano a 100°C desde una presión inicial de 1 bar hasta una presión final de 10 bar. Estime AH y AS.

6.52. Se comprime gas de sulfuro de hidrógeno desde un estado inicial de 400 K y 5 bar hasta un estado final de 600 K y 25 bar. Estime AH y AS.

6.53. Se expande dióxido de carbono a entalpía constante (al igual que en un proceso de estrangulamiento) desde 1 600 kPa y 45°C hasta 101.33 kPa. Estime **AS** del proceso.

6.54. Un flujo de gas de etileno a 250°C y 3 800 kPa se expande isentrópicamente en una turbina hasta 120 kPa. Determine la temperatura del gas expandido y el trabajo producido si las propiedades del etileno se calculan por

a) Ecuaciones de un gas ideal.

b) Correlaciones generalizadas apropiadas.

6.55. Un flujo de etano gaseoso a 220°C y 30 bar se expande isentrópicamente en una turbina hasta 2.6 bar. Determine la temperatura del gas expandido y el trabajo producido si las propiedades del etano se calculan por

a) Ecuaciones de un gas ideal.

b) Correlaciones generalizadas apropiadas.

6.56. Estime la temperatura final y el trabajo requerido cuando se comprime isentrópicamente 1 mol de n-butano en un proceso de flujo estable desde 1 bar y 50°C hasta 7.8 bar.

CAPÍTULO 7

TERMODINÁMICA DE PROCESOS DE FLUJO

La mayor parte del equipo empleado en las industrias químicas, del petróleo y otras relacionadas, está diseñado para el movimiento de fluidos, razón por la que la comprensión del flujo de fluidos es esencial para el ingeniero químico. La disciplina que tiene que ver con esto es la mecánica de fluidos,[1] la cual se basa en las leyes de conservación de la masa, el principio del momento lineal (segunda ley de Newton) y las dos primeras leyes de la termodinámica.

La aplicación de la termodinámica a los procesos de flujo también se basa en la conservación de la masa y en las dos primeras leyes. La adición del principio del momento lineal hace que la mecánica de fluidos sea un campo de estudio muy extenso. La distinción entre ***problemas termodinámicos y problemas de mecánica de fluidos*** depende de la necesidad de hacer uso de este principio. Los problemas cuyas soluciones dependen exclusivamente de la conservación de la masa y de las leyes de la termodinámica suelen dejarse fuera del estudio de la mecánica de fluidos y se estudian en los cursos de termodinámica. La mecánica de fluidos trata entonces con un espectro muy amplio de problemas que ***requieren*** de la aplicación del principio del momento. Esta división es arbitraria, pero es tradicional y conveniente.

La aplicación práctica de la termodinámica a los procesos de flujo se hace usualmente a cantidades finitas de fluido que experimentan cambios de estado finitos. Considérese por ejemplo el flujo de gas por una tubería. Si se conocen los estados y las propiedades termodinámicas del gas que entra y deja la tubería,

[1] La mecánica de fluidos se estudia como una parte integral de los procesos de transporte por R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, *Transport Phenmena,* John Wiley, Nueva York, 1960; por C. 0. Bennett y J. E. Myers en *Momentum, Heat,* and *Mass Transfer*, 2a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1982; por R. W. Fahien en *Fundamentals of Transport Phenomena*, McGraw-Hill, Nueva York, 1984; y por D. E. Rosner en *Transport Processes in Chemically Reacting Systems*, Butterworths, Boston, 1986.

entonces la aplicación de la primera ley establece la magnitud del intercambio de energía con los alrededores de la tubería. El mecanismo del proceso, los detalles del flujo y la trayectoria de estado, seguida realmente por el fluido entre la entrada y la salida, no son importantes en este cálculo. Por otro lado, si sólo se tiene un conocimiento incompleto del estado inicial o final del gas, entonces se necesitara información más detallada sobre el proceso antes de realizar cualquier cálculo. Por ejemplo, es posible que la presión de salida del gas no esté especificada. En este caso debe aplicarse el principio del momento de la mecánica de fluidos, y éste requiere una expresión empírica o teórica para el esfuerzo cortante en la pared de la tubería.

En la sección 7.1 se presentan las ecuaciones termodinámicas fundamentales que, en general, se aplican a las procesos de flujo. En las siguientes secciones se aplican estas ecuaciones a procesos específicos.

7.1 Ecuaciones de balance

Para cualquier cantidad contable susceptible de ser transportada, puede escribirse un esquema matemático de contabilidad conocido como ecuación de balance. Es así como pueden desarrollarse ecuaciones de balance monetarias, para seres humanos o miembros de otras especies y, siendo más específicos, para la masa, la energía y la entropía. Sin embargo, no se escriben ecuaciones de balance para propiedades tales como la temperatura, la presión, la densidad, la tensión superficial y la viscosidad, las cuales son cantidades no contables. Aunque la conservación de la masa y la energía son principios bien establecidos, las cantidades contables no necesariamente se conservan. Los dólares, por ejemplo, se imprimen y se queman; los seres humanos nacen y mueren; y cualquier proceso irreversible genera entropía. Por tanto, lo primero es desarrollar la ecuación general de balance y después tratar su aplicación a las cantidades que se conservan, como un caso especial.

El concepto clave para el desarrollo de ecuaciones de balance es el de un ***volumen de control,*** esto es, un volumen arbitrario dentro del espacio tridimensional identificado para su análisis. Este volumen está encerrado por una ***superficie de control,*** la cual puede o no asociarse con superficies materiales. El volumen de control puede ser cerrado o abierto para el transporte de materia; puede expandirse o contraerse; y, en el caso más general, puede moverse o girar en el espacio. El contenido del volumen de control constituye el sistema, y la parte local del universo que interactúa con el sistema es la que forma los alrededores.

Considérese el volumen de control finito mostrado esquemáticamente en la figura 7.1, cuyo centro de masas es estacionario. Esto significa que la energía cinética o potencial del volumen no cambia. Con respecto a este volumen de control, nótense las siguientes posibilidades para la cantidad contable X:

1. Cantidades de X entran y dejan el volumen de control por ***transporte*** a través de la superficie de control. Sea $\dot{X}_T$ la rapidez instantánea **neta** de transporte de X *hacia* el volumen de control. En este caso, la convención es que el trans-

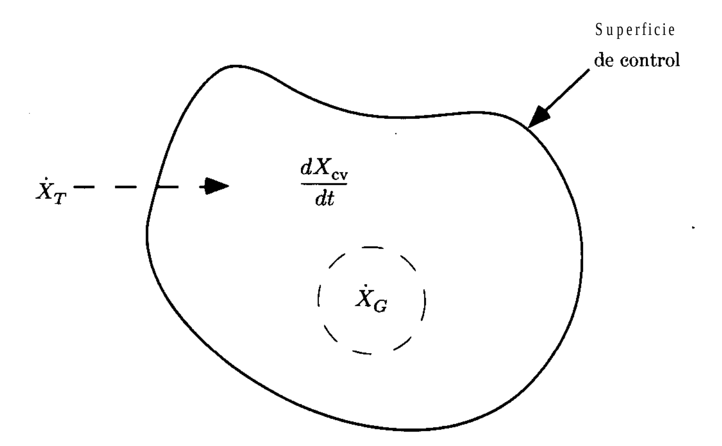


Figura 7.1: Diagrama esquemático de un volumen de control.

porte hacia el volumen de control se considera como positivo, mientras que el transporte de salida es negativo. El transporte constituye el modo de interacción entre el sistema y sus alrededores, y es en ***la superficie de control*** donde puede hacerse la identificación esencial,

$$\dot{X}_T(\text{sistema}) = -\dot{X}_T(\text{alrededores}) \tag{7.1}$$

2. Dentro del volumen de control se crean y destruyen cantidades de X. Sea $\dot{X}_G$ la rapidez instantánea ***neta*** con la que se ***genera*** X dentro del volumen de control. La convención implícita en este caso es que la creación de X es positiva, mientras que la destrucción es negativa.

3. Dependiendo del transporte y la generación, la cantidad de X dentro del volumen de control puede cambiar con el tiempo. Por consiguiente, se representa con dX_{vc}/dt la rapidez instantánea de cambio de X dentro del volumen de control, donde el subíndice "vc" denota volumen de control.

El planteamiento del balance para la cantidad X es simplemente

$$\left\{\begin{matrix}\text{Rapidez neta}\\ \text{de transporte}\\ \text{de } X \text{ hacia el}\\ \text{volumen de}\\ \text{control}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Rapidez neta}\\ \text{de generación}\\ \text{de } X \text{ dentro}\\ \text{del volumen}\\ \text{de control}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Rapidez de}\\ \text{cambio de } X \text{ con}\\ \text{respecto al tiempo}\\ \text{dentro del volumen}\\ \text{de control}\end{matrix}\right\}$$

La ***ecuación de balance*** equivalente es

$$\boxed{\dot{X}_T + \dot{X}_G = \frac{dX_{vc}}{dt}} \tag{7.2}$$

Esta ecuación es la forma de rapidez general de la ecuación de balance, aplicable en cualquier instante. Los dos términos del miembro izquierdo son identificados como términos de "generación" y "transporte"; el término del miembro derecho es el término de "acumulación". Cada uno de ellos puede cambiar con el tiempo.

Una forma alternativa de la ecuación (7.2), que resulta conveniente en algunas aplicaciones, es una ecuación ***diferencial*** de balance, obtenida al multiplicar la ecuación (7.2) por ***dt:***

$$\boxed{dX_T + dX_G = dX_{vc}} \tag{7.3}$$

donde

$$dX_T \equiv \dot{X}_T\, dt \tag{7.4a}$$

$$dX_G \equiv \dot{X}_G\, dt \tag{7.4b}$$

$$dX_{vc} \equiv \frac{dX_{vc}}{dt}\, dt \tag{7.4c}$$

La ecuación ***integral*** de balance se desprende inmediatamente de la ecuación (7.3) al integrar del tiempo t_1 al t_2:

$$\boxed{X_T + X_G = \Delta X_{vc}} \tag{7.5}$$

donde

$$X_T \equiv \int_{t_1}^{t_2} \dot{X}_T\, dt \tag{7.6a}$$

$$X_G \equiv \int_{t_1}^{t_2} \dot{X}_G\, dt \tag{7.6b}$$

$$\Delta X_{vc} \equiv \int_{t_1}^{t_2} \frac{dX_{vc}}{dt}\, dt = X_{vc}(t_2) - X_{vc}(t_1) \tag{7.6c}$$

En la sección 2.4 se indicó, con respecto a los balances de energía, que existe una diferencia de clase entre los términos de los miembros izquierdo y derecho. Aquí también la notación indica que los términos de transporte y generación del miembro izquierdo son diferentes en naturaleza a los términos de acumulación del miembro derecho. Lo más obvio, los términos de transporte y generación reflejan ***causas,*** mientras que los términos de acumulación representan ***efectos.***

Las cantidades $\dot{X}_T$ y $\dot{X}_G$ son las *rapideces* ***del*** proceso; cuando se integran con respecto al tiempo, éstas producen las ***cantidades de*** X transportadas hacia o generadas dentro del volumen de control [ecuaciones (7.6a) y (7.6b)]. La derivada dX_{vc}/dt es una ***rapidez de acumulación;*** cuando ésta se integra con respecto al tiempo, proporciona el cambio en la cantidad X dentro del volumen de control [ecuación (7.6c)]. De nuevo, el operador de diferencia "Δ" denota un cambio; ΔX es el cambio en X. Su uso con los términos de transporte y generación es completamente inapropiado, debido a que éstos representan cantidades y no cambios.

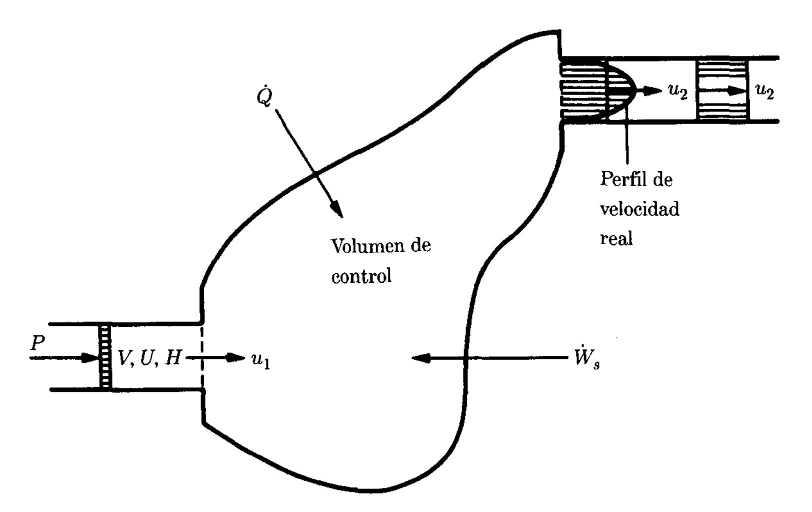


Figura 7.2: Volumen de control con una entrada y una salida.

La conservación de la masa y la energía son dos de las grandes generalizaciones de la ciencia. Con respecto a la ecuación de balance, cuando se aplica el principio de conservación a la cantidad X, entonces el término de generación $\dot{X}_G$ es necesariamente cero. Por otra parte, la conservación también implica que no puede ocurrir ninguna generación de X en los alrededores. Esta observación junto con la ecuación (7.1), conduce a la conclusión de que la cantidad *total* de X debe ser constante. Por tanto, cuando la ley de conservación se aplica a la cantidad X, puede escribirse

$$\dot{X}_G = \frac{dX_{\text{total}}}{dt} = 0 \tag{7.7}$$

donde X_{total} es la cantidad de X tanto en el sistema como en los alrededores.

Los procesos de flujo de interés para los ingenieros químicos usualmente permiten la identificación de casi toda la superficie de control con superficies materiales reales. Sólo en las entradas y salidas es donde la superficie de control está sujeta a una posición arbitraria, y la práctica universal en este caso en colocarla perpendicularmente a la dirección de flujo. Esto permite la imposición de dos *idealizaciones* que facilitan la aplicación práctica de las ecuaciones de balance:

1. Se supone que el flujo es unidireccional en cualquier sección transversal de un conducto donde se asignan o evalúan las propiedades termodinámicas, cinéticas y dinámicas, esto es, en las entradas y salidas del equipo bajo consideración.

2. En una sección transversal se supone que estas propiedades no cambian en una dirección perpendicular a la dirección de flujo. Por tanto, propiedades tales como la velocidad, la temperatura y la densidad, ya sea asignadas o

evaluadas para la sección transversal, tienen valores que representan promedios apropiados sobre la sección transversal.

Estas idealizaciones tienen una naturaleza pragmática, y para muchos fines prácticos introducen un error despreciable. La figura 7.2 muestra un ejemplo de un volumen de control con una entrada y una salida. El perfil de velocidad real mostrado en la salida es equivalente al perfil de velocidad uniforme señalado a la derecha, el cual proporciona el mismo flujo de masa (idealización 2). En lo que sigue se aplica la ecuación de balance a la masa, la energía y la entropía con respecto a un volumen de control del tipo mostrado en la figura 7.2.

Balance de masa

Puesto que la masa se conserva, $\dot{X}_G = 0$, y la ecuación (7.2) se escribe como

$$\dot{m}_T = \frac{dm_{vc}}{dt}$$

donde $\dot{m}_T$ es el transporte neto de masa hacia el volumen de control por corrientes que fluyen hacia dentro y hacia fuera de las entradas y salidas. Por conveniencia en la aplicación, esta ecuación se rescribe como

$$\boxed{\frac{dm_{vc}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{cf} = 0} \tag{7.8}$$

donde el símbolo A denota la diferencia entre los flujos de salida y entrada, y el subíndice "cf" indica que el término se aplica a todos las corrientes que fluyen.

Puesto que la rapidez de flujo de masa de cada corriente está dada por

$$\dot{m} = \text{rapidez de flujo de masa} = \rho u A$$

donde ρ es la densidad promedio del fluido, u es su velocidad promedio y A es el área de sección transversal de la entrada o salida del dueto. Entonces, la ecuación (7.8) puede escribirse como

$$\frac{dm_{vc}}{dt} + \Delta(\rho u A)_{cf} = 0 \tag{7.9}$$

En esta forma la ecuación de balance de masa a menudo recibe el nombre de ***ecuación de continuidad.***

El proceso de flujo caracterizado como de ***estado estable*** es un caso especial para el que las condiciones dentro del volumen de control no cambian con el tiempo. En este caso el volumen de control contiene una masa constante de fluido, y el término de acumulación de la ecuación (7.9) es cero. De aquí que ésta se reduzca a

$$\Delta(\rho u A)_{cf} = 0 \tag{7.10}$$

El término "estado estable" no implica que las rapideces de flujo sean constantes, sino sólo que el flujo de masa que entra sea igual al que sale.

Cuando existe una sola entrada y una sola salida, como en la figura 7.2, la rapidez de flujo de masa $\dot{m}$ es la misma para ambas corrientes, y la ecuación (7.10) se convierte en

$$\rho_2 u_2 A_2 - \rho_1 u_1 A_1 = 0$$

o

$$\dot{m} = \text{constante} = \rho_2 u_2 A_2 = \rho_1 u_1 A_1$$

Puesto que el volumen específico es el recíproco de la densidad,

$$\boxed{\dot{m} = \frac{u_1 A_1}{V_1} = \frac{u_2 A_2}{V_2} = \frac{uA}{V}} \qquad (7.11)$$

Esta forma de la ecuación de continuidad encuentra un uso frecuente.

Balance de energía

En el capítulo 2 se aplicó la primera ley de la termodinámica a sistemas cerrados (procesos sin flujo) y a procesos de flujo continuo, estado estable y un solo flujo con el fin de obtener ecuaciones específicas de conservación de energía para estas aplicaciones importantes. En este caso, la finalidad es presentar ecuaciones de mayor generalidad escritas para sistemas abiertos representados por volúmenes de control. Puesto que la energía se conserva, X_G es cero, y se omite de la ecuación *(7.2).*

El término de transporte se subdivide para reflejar los diversos modos mediante los cuales la energía puede cruzar la superficie de control. Las corrientes que fluyen contribuyen al término de transporte en virtud de sus energías interna, potencial y cinética. Al tomar como base una unidad de masa, cada corriente tiene una energía total $U + \frac{1}{2}u^2 + zg$, donde u es la velocidad promedio de la corriente, z es su elevación, con respecto al nivel dato, y g es la aceleración local de la gravedad. Es así como cada corriente transporta energía con una rapidez $(U + \frac{1}{2}u^2 + zg)\,\dot{m}$.

La energía también se transporta a través de la superficie de control como calor $\dot{Q}$ y como trabajo, el cual puede ser de varias formas. Considérese primero el trabajo asociado con el movimiento de las corrientes de flujo hacia y fuera del volumen de control en las entradas y salidas. El fluido en cualquier entrada o salida tiene un conjunto de propiedades promedio, P, V, U, H, etc. Ahora imagine que existe una masa unitaria de fluido con estas propiedades en un conducto adyacente a la entrada o salida, como se muestra en la entrada de la figura 7.2. Esta masa unitaria de fluido es empujada hacia el volumen de control por un fluido adicional, en este caso representado por un pistón, el cual ejerce una presión cons-

tante *P*. El trabajo hecho por este pistón al empujar la masa unitaria hacia el volumen de control es *PV*, y la rapidez con la que se hace trabajo es $(PV)\dot{m}$. Puesto que A denota la diferencia entre las cantidades de salida y entrada, el trabajo neto hecho sobre el sistema cuando se toman en cuenta todas las secciones de entrada y salida es $-\Delta[(PV)\dot{m}]_{cf}$.

Otra forma de trabajo es el trabajo de eje indicado en la figura 7.2 por la rapidez $\dot{W}_s$. Además, el trabajo puede estar asociado con la expansión o contracción del volumen de control, y también puede existir trabajo por agitación. Todas estas formas de trabajo están incluidas en un término de rapidez representado por $\dot{W}$. Por tanto, el término de transporte de la ecuación (7.2) puede escribirse como

$$\dot{X}_T = \dot{Q} + \dot{W} - \Delta[(PV)\dot{m}]_{cf} - \Delta[(U + \tfrac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}]_{cf}$$

Puesto que $U + PV = H$, la expresión anterior puede expresarse de manera más conveniente como

$$\dot{X}_T = \dot{Q} + \dot{W} - \Delta[(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}]_{cf} \tag{7.12}$$

El término de acumulación es simplemente la rapidez de cambio con respecto al tiempo de la energía interna total dentro del volumen de control, $d(mU)_{vc}/dt$. En combinación con la ecuación (7.2), estas relaciones conducen a la ecuación de balance de energía:

$$\boxed{\frac{d(mU)_{vc}}{dt} + \Delta[(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}]_{cf} = \dot{Q} + \dot{W}} \tag{7.13}$$

Aunque la ecuación (7.13) es un balance de energía con una generalidad razonable, tiene limitaciones inherentes. En particular, refleja la premisa original de que el centro de masa del volumen de control (figura 7.1) es estacionario. Esto significa que pueden omitirse términos para los cambios de la energía cinética y potencial del fluido en el volumen de control. La ecuación (7.13) es adecuada para casi todas las operaciones de interés para los ingenieros químicos.[2] Para muchas aplicaciones (cuando no para todas) los cambios en las energías cinética y potencial en las corrientes de fluido son también despreciables, con lo que la ecuación 7.13 se simplifica a

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} + \Delta(H\dot{m})_{cf} = \dot{Q} + \dot{W} \tag{7.14}$$

Esta ecuación puede aplicarse auna gran cantidad de procesos con una naturaleza transitoria, tal como lo ilustran los ejemplos siguientes:

[2] Otro balance de energía de *uso* muy común *es* el *balance de energía mecánica*, del cual la ecuación de Bernoulli es un caso especial. En este libro no se considera esta ecuación debido a que su deducción apropiada depende del principio del momento de la mecánica de fluidos. Véase R. B. Bird, *Chem. Eng. Edu.*, vol. 27, pp. 102-109, 1993.

Ejemplo 7.1 Considérese el llenado de un tanque vacío con un gas que proviene de una línea de presión constante. ¿Cuál es la relación entre la entalpía del gas en la línea de entrada y la energía interna del gas dentro del tanque? Desprecie la transferencia de calor entre el gas y el tanque. Si el gas es ideal y tiene capacidades caloríficas constantes, ¿qué relación existe entre la temperatura del gas en el tanque y la de la línea de entrada?

SOLUCIÓN Si el tanque se escoge como el volumen de control, éste tiene entonces una apertura que sirve como entrada, ya que el gas fluye hacia el tanque. Puesto que no hay trabajo de expansión, de agitación o de eje, $W = 0$. A falta de cualquier información específica, se supondrá que los cambios de energía cinética y potencial son despreciables. Entonces, la ecuación (7.14) se convierte en

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\dot{m}' = 0$$

donde la prima (‘) identifica a la corriente de entrada y el signo menos se requiere debido a que ésta es una corriente de entrada. El balance de masa es simplemente

$$\dot{m}' = \frac{dm_{\text{tanque}}}{dt}$$

Al combinar las dos ecuaciones de balance, se tiene que

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\frac{dm_{\text{tanque}}}{dt} = 0$$

Si se multiplica por dt y se integra con respecto al tiempo (notando que H' es constante), entonces

$$\Delta(mU)_{\text{tanque}} - H'\,\Delta m_{\text{tanque}} = 0$$

de donde

$$m_2U_2 - m_1U_1 = H'(m_2 - m_1)$$

Puesto que la masa inicial dentro del tanque es cero, $m_1 = 0$, y la expresión anterior se reduce a

$$U_2 = H' \qquad (A)$$

resultado que muestra que, en ausencia de transferencia de calor, la energía del gas contenido dentro del tanque al final del proceso es igual a la entalpía del gas añadido.

Si el gas es ideal,

$$H' = U' + P'V' = U' + RT'$$

entonces la ecuación *(A) se* convierte en

$$U_2 - U' = RT'$$

Para una capacidad calorífica constante,

$$U_2 - U' = C_V(T_2 - T')$$

de donde

$$C_V(T_2 - T') = RT'$$

o

$$\frac{T_2 - T'}{T'} = \frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V}$$

Si C_P/C_V se hace igual a γ, entonces la expresión anterior se reduce a

$$T_2 = \gamma\, T'$$

lo que indica que la temperatura final es independiente de la cantidad de gas introducida al tanque. Este resultado está fuertemente condicionado por la estipulación inicial de que la transferencia de calor entre el gas y el tanque es despreciable.

Ejemplo 7.2 Un tanque de 1.5 m^3 contiene 500 kg de agua líquida en equilibrio con vapor de agua puro, el cual ocupa el resto del tanque. La temperatura y la presión son 100°C y 101,33 kPa. Por una línea de agua auna temperatura constante de 70°C y con una presión constante un poco mayor que 101.33 kPa se purgan 750 kg del líquido hacia el tanque. Si como resultado del proceso la temperatura y presión del tanque no cambian, ¿cuánta energía debe transferirse al tanque como calor?

SOLUCIÓN Se escoge al tanque como volumen de control. Al igual que en el ejemplo 7.1, no hay trabajo y de nuevo se supone que los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables. Por tanto, la ecuación (7.14) se escribe como

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\dot{m}' = \dot{Q}$$

donde la prima denota el estado de la corriente de entrada. El balance de masa,

$$\dot{m}' = \frac{dm_{\text{tanque}}}{dt}$$

puede combinarse con el balance de energía para obtener

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\frac{dm_{\text{tanque}}}{dt} = \dot{Q}$$

Si se multiplica por *dt y se* integra con respecto al tiempo (con ***H'*** constante), se tiene que

$$Q = \Delta(mU)_{\text{tanque}} - H'\Delta m_{\text{tanque}}$$

La definición de entalpía puede aplicarse a todo el contenido del tanque. Al hacerlo, se tiene que

$$\Delta(mU)_{\text{tanque}} = \Delta(mH)_{\text{tanque}} - \Delta(PmV)_{\text{tanque}}$$

Puesto que el volumen total del tanque, mV, y la presión son constantes, $\Delta(PmV)_{\text{tanque}} = 0$. Por tanto,

$$Q = \Delta(mH)_{\text{tanque}} - H'\Delta m_{\text{tanque}} = (m_2H_2 - m_1H_1)_{\text{tanque}} - H'\Delta m_{\text{tanque}}$$

donde Δm_{tanque} representa los 750 kg de agua que se sangran al tanque, y los subíndices 1 y 2 se refieren a las condiciones en el tanque al inicio y final del proceso. Al final del proceso el tanque sigue conteniendo líquido y vapor saturados en el equilibrio, a 100°C y 101.33 kPa. De aquí que m_1H_1 y m_2H_2 consistan cada uno en dos términos, uno para la fase líquida y otro para la fase de vapor.

La solución numérica utiliza las siguientes entalpías tomadas de las tablas de vapor:

$$H' = 293.0 \text{ kJ kg}^{-1}; \text{ líquido saturado a } 70°\text{C}$$
$$H^l_{\text{tanque}} = 419.1 \text{ kJ kg}^{-1}; \text{ líquido saturado a } 100°\text{C}$$
$$H^v_{\text{tanque}} = 2\,676.0 \text{ kJ kg}^{-1}; \text{ vapor saturado a } 100°\text{C}$$

El volumen de vapor inicial en el tanque es 1.5 m^3 menos el volumen ocupado por los 500 kg de agua líquida. Por tanto,

$$m_1^v = \frac{1.5 - (500)(0.001044)}{1.673} = 0.772 \text{ kg}$$

donde 0.001044 y 1.673 $m^3\ kg^{-1}$ son los volúmenes específicos de líquido y vapor saturados a 100°C, tomados de las tablas de vapor. Entonces,

$$(m_1H_1)_{\text{tanque}} = m_1^l H_1^l + m_1^v H_1^v = 500(419.1) + 0.772(2\,676.0)$$
$$= 211\,616 \text{ kJ}$$

Al finalizar el proceso, las masas de líquido y vapor están determinadas por la conservación de la masa y por el hecho de que el volumen del tanque sigue siendo 1.5 m^3. Como resultado, pueden escribirse dos ecuaciones:

$$m_2 = 500 + 0.772 + 750 = m_2^v + m_2^l$$

$$1.5 = 1.673 m_2^v + 0.001044 m_2^l$$

de donde

$$m_2^l = 1250.65 \text{ kg}$$

$$m_2^v = 0.116 \text{ kg}$$

Entonces, puesto que $H_2^l = H_1^l$ y $H_2^v = H_1^v$,

$$(m_2H_2)_{\text{tanque}} = 1\,250.65(419.1) + 0.116(2\,676.0) = 524\,458 \text{ kJ}$$

Finalmente, al sustituir los valores de $(m_1H_1)_{\text{tanque}}$ y $(m_2H_2)_{\text{tanque}}$ en la ecuación de Q, se tiene entonces que

$$Q = 524\,458 - 211616 - 750(293.0) = 93\,092 \text{ kJ}$$

Ejemplo 7.3 Se calienta agua en un calentador eléctrico aislado que contiene 190 kg de agua líquida a 60°C. En ese momento, se pierde la energía eléctrica. Si el agua se saca del tanque del calentador con una velocidad estable $\dot{m}$ = 0.2 kg s^{-1}, ¿cuánto tiempo debe transcurrir para que la temperatura del agua en el tanque descienda de 60 a 35°C? Suponga que entra agua fría al tanque a 10°C y que las pérdidas de calor del tanque son despreciables. El agua puede considerarse como un líquido incompresible.

SOLUCIÓN En este caso, $\dot{Q} = \dot{W} = 0$. Además se supondrá que el contenido del tanque se mezcla perfectamente; esto implica que las propiedades del agua que sale del tanque son las mismas que tiene en el tanque. Con una rapidez de flujo de masa hacia el tanque igual al que sale de él, m_{vc} es constante; por otra parte, las diferencias entre las energías cinética y potencial entre la entrada y la salida pueden despreciarse. Por tanto, la ecuación (7.14) se escribe como

$$m\frac{dU}{dt} + \dot{m}(H - H_1) = 0 \qquad (A)$$

donde las cantidades sin subíndices se refieren al contenido del tanque y H_1 *es* la entalpía específica del agua que entra al tanque. Para un líquido incompresible con capacidad calorífica constante C (véase ejemplo 6.2),

$$\frac{dU}{dt} = C\frac{dT}{dt} \qquad \text{y} \qquad H - H_1 = C(T - T_1)$$

La ecuación (A) entonces se convierte, después de reacomodarla, en

$$dt = -\frac{m}{\dot{m}}\,\frac{dT}{T - T_1}$$

La integración, desde $t = 0$ (donde $T = T_0$) hasta un tiempo arbitrario t, da como resultado

$$t = -\frac{m}{\dot{m}}\ln\left(\frac{T - T_1}{T_0 - T_1}\right) \qquad (B)$$

Al sustituir valores numéricos en la ecuación *(B),* se tiene que, para las condiciones de este problema,

$$t = -\frac{190}{0.2}\ln\left(\frac{35 - 10}{60 - 10}\right) = 658.5 \text{ s}$$

Por tanto, se necesitan alrededor de ll minutos para que la temperatura del agua en el tanque descienda de 60 a 35°C.

Balances de energía para procesos de flujo en estado estable

Los procesos de flujo para los que el término de acumulación de la ecuación (7.2), dX_{vc}/dt, es cero se dice que ocurren en *estado estable*. Tal como se dijo con respecto al balance de masa, esto significa que la masa del sistema dentro del volumen de control es constante; también significa que no ocurren cambios con el tiempo en las propiedades del fluido dentro del volumen de control y tampoco en las entradas o salidas de éste. Bajo estas circunstancias no es posible la expansión del volumen de control y el único trabajo del proceso es entonces trabajo de eje. Para tales procesos el balance de energía general, ecuación (7.13), se convierte en

$$\boxed{\Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{cf} = \dot{Q} + \dot{W}_s} \tag{7.15}$$

Si bien el término "estado estable" no implica "flujo continuo",[3] la aplicación usual de esta ecuación es a procesos de flujo continuo en estado estable, debido a que este tipo de procesos representan la norma en la industria de procesos químicos.

Se obtiene una especialización adicional cuando existe una entrada y una salida en el volumen de control. En este caso, se aplica a ambas corrientes la misma rapidez de flujo de masa, $\dot{m}$. Por tanto, la ecuación (7.15) se reduce a

$$\Delta\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m} = \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{7.16}$$

donde el subíndice "cf" se ha omitido en este caso sencillo y A denota el cambio desde la entrada hasta la salida. La división por $\dot{m}$ da como resultado

$$\Delta\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right) = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}_s}{\dot{m}} = \dot{Q} + \dot{W}_s$$

$$\boxed{\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W_s} \tag{7.17}$$

que constituye un replanteamiento de la ecuación (2.9a). En esta ecuación, cada término se basa en una unidad de masa del fluido que fluye a través del volumen de control.

Los términos de energía cinética de los diversos balances de energía desarrollados hasta el momento incluyen la velocidad u, que es la velocidad global promedio definida por la ecuación u = $\dot{m}/\rho A$. Los fluidos que circulan por las tuberías exhiben un perfil de velocidad, como el que se muestra en la figura 7.2, que aumenta desde cero en la pared (condición de no deslizamiento) hasta un máximo en el

[3] Un ejemplo de los procesos de estado estable que no es de flujo continuo es un calentado de agua en el que las variaciones en la rapidez de flujo están compensadas de manera exacta por cambios en la rapidez con la que se transfiere el calor, de modo que las temperaturas permanecen constantes.

centro de la tubería. La energía cinética del fluido en una tubería depende del perfil de velocidad real. Para el caso donde el flujo es laminar, el perfil de velocidad es parabólico y la integración a través de la tubería muestra que el término de energía cinética debe ser u^2. En un flujo turbulento completamente desarrollado, que es el caso más común en la práctica, la velocidad a través de la parte mayor del tubo no está muy lejos de ser uniforme, y la expresión $u^2/2$, tal como se emplea en las ecuaciones de energía, es casi correcta.

En todas las ecuaciones presentadas hasta el momento, se supone que la unidad de energía es el joule, de acuerdo con el sistema SI de unidades. Para el sistema inglés de unidades, los términos de energía potencial y cinética, cada vez que éstos aparecen, requieren la división por la constante dimensional g_c (véanse secciones 1.3 y 1.8). Sin embargo, en muchas aplicaciones, se omiten los términos de energía potencial y cinética, debido a que la magnitud de éstos es despreciable comparada con la de los demás términos, con excepción de aplicaciones a toberas, dispositivos de medición, túneles de viento y estaciones de energía hidroeléctrica.

Balance de entropía

Si se escribe para la entropía, la ecuación (7.2) se convierte en

$$\dot{S}_T + \dot{S}_G = \frac{dS_{\text{vc}}}{dt}$$

La entropía se transporta a través de la superficie de control de dos maneras:

1. Transporte por medio de transferencia de calor. Si el calor fluye con una rapidez $\dot{Q}_j$ a través de una parte de la superficie de control a una temperatura $T_{\text{sc},j}$, la rapidez resultante en el transporte de entropía es $\dot{Q}_j/T_{\text{sc},j}$. La sumatoria de estos términos proporciona entonces la rapidez neta de transporte de entropía hacia el volumen de control por este mecanismo:

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\text{sc},j}}$$

2. Transporte por corrientes de flujo. Cada corriente lleva con ella entropía para la cual la rapidez de transporte es $S\dot{m}$. La rapidez neta de transporte hacia el volumen de control por este mecanismo es entonces

$$-\Delta(S\dot{m})_{\text{cf}}$$

Por tanto, el término de transporte de entropía es

$$\dot{S}_T = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\text{sc},j}} - \Delta(S\dot{m})_{\text{cf}}$$

El término de acumulación es la rapidez de cambio con respecto al tiempo de la entropía total del fluido contenido dentro del volumen de control, $d(mS)_{vc}/dt$. Por consiguiente, el balance de entropía puede escribirse como

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{sc,j}} - \Delta(S\dot{m})_{cf} + \dot{S}_G = \frac{d(mS)_{vc}}{dt} \tag{7.18}$$

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, el término de generación de entropía es cero para procesos reversibles y positivo para procesos irreversibles; en consecuencia, $\dot{S}_G \geq 0$. Un aumento de entropía refleja las irreversibilidades ***dentro*** del volumen de control, esto es, las irreversibilidades ***internas.***

La dificultad con la ecuación (7.18) es que rara vez es posible identificar la temperatura $T_{sc,j}$ a la cual la rapidez de calor $\dot{Q}_j$ cruza la superficie de control. En lugar de esto, lo que se conoce son las temperaturas de los alrededores con los cuales interactúa el volumen de control. Por tanto, sea $T_{\sigma,j}$ la temperatura de los alrededores asociada con la rapidez de calor $\dot{Q}_j$ y escríbase la identidad matemática

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_{sc,j}} \equiv \sum_j \frac{Q_j}{T_{\sigma,j}} + \sum_j \frac{Q_j}{T_{sc,j}} - \sum_j \frac{Q_j}{T_{\sigma,j}}$$

$$= \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \sum_j \dot{Q}_j \left(\frac{T_{\sigma,j} - T_{sc,j}}{T_{\sigma,j} T_{sc,j}} \right)$$

Con esto, la ecuación 7.18 puede escribirse ahora como

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} - \Delta(S\dot{m})_{cf} + \dot{S}_G + S'_G = \frac{d(mS)_{vc}}{dt}$$

donde por definición

$$S'_G \equiv \sum_j \dot{Q}_j \left(\frac{T_{\sigma,j} - T_{sc,j}}{T_{\sigma,j} T_{sc,j}} \right)$$

Esta cantidad se identifica como un término adicional de generación de entropía debido a que refleja las irreversibilidades que ocurren en los alrededores como resultado de la transferencia de calor a través de diferencias finitas de temperatura (sección 5.7); éstas son ***irreversibilidades térmicas externas.*** Nótese que cuando

$T_{\sigma j} > T_{\mathrm{sc},j}$ el calor se transfiere de los alrededores al volumen de control. En este caso, tanto la diferencia de temperaturas como la rapidez de calor asociada con ella, son positivas. Cuando $T_{\mathrm{sc},j} > T_{\sigma j}$ entonces, tanto la diferencia de temperaturas como la rapidez de transferencia de calor, son negativas. Por tanto, todos los términos del miembro derecho de la ecuación anterior son positivos, y S'_G es necesariamente positivo para la transferencia de calor a través de diferencias finitas de temperatura, sin importar la dirección.

Las dos cantidades $\dot{S}_G$ y S'_G toman en cuenta los incrementos de entropía en el volumen de control y en los alrededores, respectivamente. Juntas representan la rapidez ***total*** de generación de entropía como resultado de las irreversibilidades de cualquier proceso, y pueden combinarse en un solo término:

$$\dot{S}_G + S'_G \equiv \dot{S}_{G,\mathrm{total}}$$

Con esto, la ecuación de balance de entropía puede ahora escribirse como

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} - \Delta(S\dot{m})_{\mathrm{cf}} + \dot{S}_{G,\mathrm{total}} = \frac{d(mS)_{\mathrm{vc}}}{dt} \qquad (7.19)$$

Puesto que la segunda ley requiere que el término de generación de entropía $\dot{S}_{G,\mathrm{total}}$ sea cero o positivo, su omisión permite que el balance de entropía pueda escribirse como la desigualdad:

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} - \Delta(S\dot{m})_{\mathrm{cf}} \leq \frac{d(mS)_{\mathrm{vc}}}{dt}$$

El caso límite de la igualdad se aplica aun proceso que ***escompletamente reversible,*** lo que implica que:

1. El proceso es internamente reversible dentro del volumen de control.

2. La transferencia de calor externo hacia el volumen de control es reversible.

El segundo punto significa ya sea que los alrededores incluyen reservas de calor a temperaturas $T_{\mathrm{sc},j}$ o que se interponen máquinas de Carnot entre la superficie de control a temperatura $T_{\mathrm{sc},j}$ y las reservas de calor de los alrededores a temperaturas $T_{\sigma j}$.

Para un proceso de flujo en estado estable, la masa y la entropía del fluido en el volumen de control son constantes, y $d(mS)_{\mathrm{vc}}/dt$ es cero. Con esto, la ecuación (7.19) se convierte en

$$\Delta(S\dot{m})_{\mathrm{cf}} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{S}_{G,\mathrm{total}} \qquad (7.20)$$

Si además existe sólo una entrada y una salida, entonces $\dot{m}$ es la misma para ambas corrientes y, después de dividir por $\dot{m}$,

$$\boxed{\Delta S = \sum_j \frac{Q_j}{T_{\sigma,j}} + S_{G,\text{total}}} \tag{7.21}$$

En esta expresión, cada término está basado en una cantidad unitaria de fluido que fluye a través del volumen de control.

Ejemplo 7.4 Con referencia al ejemplo 5.5, determine la cantidad *máxima* de calor que puede transferirse a la reserva a una temperatura de 200%.

SOLUCIÓN El problema se plantea con el lenguaje introducido en esta sección, pero se conserva la notación del ejemplo 5.5. El balance de energía de la ecuación (7.17) se escribe como

$$Q' + Q_\sigma = \text{AH} \tag{A}$$

De manera similar, el balance de entropía de la ecuación (7.21) es

$$\Delta S = \frac{Q'}{T'} + \frac{Q_\sigma}{T_\sigma} + S_{G,\text{total}}$$

El calor máximo rechazado hacia la reserva caliente ocurre cuando el proceso es completamente reversible, en cuyo caso $S_{G,\text{total}} = 0$. Entonces, de acuerdo con la última ecuación,

$$\frac{Q'}{T'} + \frac{Q_\sigma}{T_\sigma} = \Delta S \tag{B}$$

Si se combinan las ecuaciones *(A)* y (B) se resuelve para Q', entonces

$$Q' = \frac{T'}{T' - T_\sigma}(\Delta H - T_\sigma \Delta S) \tag{C}$$

En el ejemplo 5.5 se obtuvieron los valores numéricos para AH y AS:

$$\text{AH} = -2\ 676.0 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{AS} = -7.3554 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Con $T_\sigma = 273.15$ K y $T' = 473.15$ K, la ecuación (C) da como resultado

$$Q' = \frac{473.15}{200}(-2\ 676.0 + 273.15 \times 7.3554) = -1\ 577.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El valor correspondiente de Q_σ se obtiene mediante la ecuación (4):

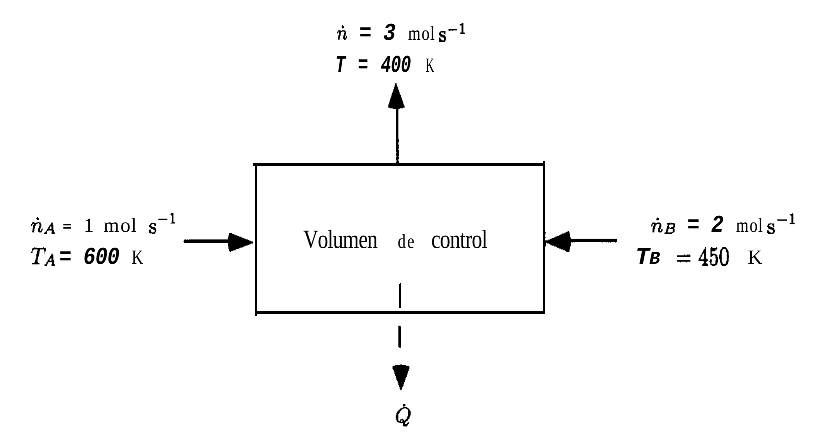


Figura 7.3: Proceso descrito en el ejemplo 7.5.

$$Q_\sigma = \Delta H - Q' = -2\ 676.0 + 1577.7 = -1098.3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El valor de Q' = -1577.7 kJ kg^{-1} *es* más ***pequeño*** en magnitud que el de -2 000 kJ kg^{-1} aseverado por el inventor en el ejemplo 5.5. Tal como se sugiere en ese ejemplo, la aseveración del inventor implica una rapidez negativa de generación de entropía.

Ejemplo 7.5 En un proceso de flujo en estado estable, se mezclan continuamente 1 mol s^{-1} de aire a 600 K y 1 atm con 2 mol s^{-1} de aire a 450 K y 1 atm. La corriente de producto está a 400 K y 1 atm. La figura 7.3 muestra una representación esquemática del proceso. Determine la rapidez con la que se transfiere el calor y la rapidez de generación de entropía del proceso. Suponga que el aire es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$, que la temperatura de los alrededores es 300 K y que los cambios de energía cinética y potencial son despreciables.

SOLUCIÓN De acuerdo con la ecuación (7.15), al remplazar $\dot{m}$ con $\dot{n}$,

$$\dot{Q} = \dot{n}H - \dot{n}_A H_A - \dot{n}_B H_B$$

$$= \dot{n}_A(H - H_A) + \dot{n}_B(H - H_B)$$

$$= \dot{n}_A C_P(T - T_A) + \dot{n}_B C_P(T - T_B)$$

$$= 1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (400 - 600) + 2 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (400 - 450)$$

$$= -8\ 729.7 \text{ J s}^{-1}$$

Por la ecuación (7.20), y de nuevo al remplazar $\dot{m}$ con $\dot{n}$,

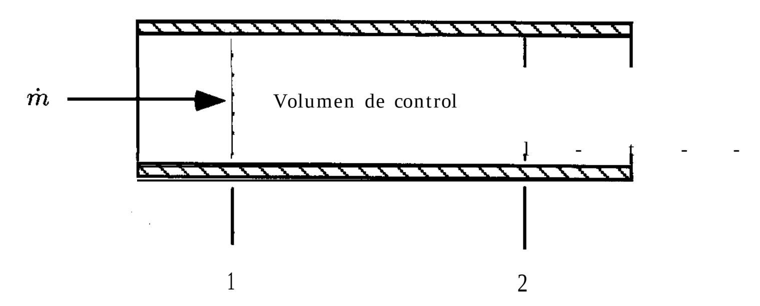


Figura 7.4: Identificación del volumen de control del ejemplo 7.6.

$$\dot{S}_{G,\text{total}} = \dot{n}S - \dot{n}_A S_A - \dot{n}_B S_B - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma}$$

$$= \dot{n}_A(S - S_A) + \dot{n}_B(S - S_B) - \frac{Q}{T_\sigma}$$

$$= \dot{n}_A C_P \ln\frac{T}{T_A} + \dot{n}_B C_P \ln\frac{T}{T_B} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma}$$

$$= 1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times \ln\frac{400}{600} + 2 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times \ln\frac{400}{450} - \left(\frac{-8\,729.7}{300}\right)$$

$$= -11.7986 - 6.8547 + 29.0990 = 10.4457 \text{ J K}^{-1}$$

La rapidez de generación de entropía es positiva, como debe serlo para un proceso real.

Ejemplo 7.6 Considere el flujo irreversible, adiabático y en estado estable de un fluido incompresible en una tubería horizontal que tiene una área de sección transversal constante. Demuestre que:

a) La velocidad es constante.

b) La temperatura aumenta en la dirección del flujo.

c) La presión disminuye en la dirección del flujo.

SOLUCIÓN *a*) La figura 7.4 identifica el volumen de control de interés. De acuerdo con la ecuación de continuidad, ecuación (7.11),

$$\frac{u_2 A_2}{V_2} = \frac{u_1 A_1}{V_1}$$

Sin embargo, $A_2 = A_1$ (área de la sección transversal constante) y $V_2 = V_1$ (fluido incompresible). De aquí que $u_2 = u_1$.

b) Por el balance de entropía, ecuación (7.20),

$$\dot{S}_{G,\text{total}} = \dot{m}(S_2 - S_1)$$

Para un líquido incompresible con una capacidad calorífica C, el cambio de entropía está dado por la ecuación (B) del ejemplo 6.2:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}$$

Por tanto,

$$\dot{m} \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} = \dot{S}_{G,\text{total}}$$

Pero $\dot{S}_{G,\text{total}}$ es positiva (el flujo es irreversible) y de aquí que, de acuerdo con la última ecuación, $T_2 > T_1$, la temperatura aumente en la dirección del flujo.

c) Tal como se demostró en a), $u_2 = u_1$, y por tanto el balance de energía, ecuación (7.15), se reduce para las condiciones especificadas a

$$H_2 - H_1 = 0$$

Para un líquido incompresible, el cambio de entalpía está dado por la ecuación *(A)* del ejemplo 6.2:

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C\, dT + V(P_2 - P_1)$$

En consecuencia,

$$V(P_2 - P_1) = -\int_{T_1}^{T_2} C\, dT$$

Tal como se demostró en b), $T_2 > T_1$, así que de acuerdo con la última ecuación, $P_2 < P_1$, y la presión disminuye en la dirección del flujo.

La repetición de este ejemplo es instructiva para el caso donde el flujo es adiabático y *reversible*. En este caso, $u_2 = u_1$ pero $\dot{S}_{G,\text{total}} = 0$. El balance de entropía entonces muestra que $T_2 = T_1$, en cuyo caso el balance de energía da como resultado $P_2 = P_1$. Por tanto, puede concluirse que el aumento de temperatura en *b) y* la disminución de presión en c) se originan por las irreversibilidades de flujo, en particular por las que están asociadas con la fricción del fluido.

7.2 Flujo en ductos de fluidos compresibles

Problemas tales como determinar el tamaño de las tuberías y la forma de las toberas requieren de la aplicación del principio del momento de la mecánica de fluidos,[4] y por tanto no pertenecen al campo de la termodinámica. Sin embargo, la termodinámica proporciona ecuaciones que relacionan los cambios que ocurren en la presión, la velocidad, el área de la sección transversal, la entalpía, la entropía y el volumen específico de una corriente que fluye. En esta sección se considera el flujo en una dimensión, en estado estable y adiabático de un fluido compresible en ausencia de trabajo de eje y de cambios en la energía potencial. Primero se deducen las ecuaciones termodinámicas pertinentes y después se aplican al flujo en tuberías y toberas.

El balance de energía apropiado es la ecuación (7.17). Con Q, W_s y Δz todos iguales a cero, ésta se reduce a

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} = 0$$

la que en forma diferencial se convierte en

$$dH = -u\,du \tag{7.22}$$

También puede aplicarse la ecuación de continuidad, ecuación (7.11). Puesto que $\dot{m}$ es constante, su forma diferencial es

$$d(uA/V) = 0$$

o

$$\frac{dV}{V} - \frac{du}{u} - \frac{dA}{A} = 0 \tag{7.23}$$

La relación de propiedad fundamental adecuada a una unidad de masa de fluido es la ecuación (6.8):

$$dH = T\,dS + V\,dP \tag{6.8}$$

Además, puede considerarse el volumen específico del fluido como una función de su entropía y presión: $V = V(S, P)$. Entonces,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP$$

[4] Véase W. L. McCabe, J. C. Smith y P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5a. ed., Sec. 2, McGraw-Hill, Nueva York, 1993; R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., sec. 5, McGraw-Hill, Nueva York, 1996.

Esta ecuación puede escribirse de una manera más conveniente como sigue. Primero, se escribe la identidad matemática

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$$

Si se sustituyen las dos derivadas parciales del miembro derecho por las ecuaciones (3.2) y (6.17), entonces

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\beta VT}{C_P}$$

donde β es la expansividad del volumen. La ecuación deducida en física para la velocidad del sonido c en un fluido es

$$c^2 = -V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

Por consiguiente,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{V^2}{c^2}$$

Si se sustituyen ahora las dos derivadas parciales de la ecuación por dV, se tiene entonces

$$\frac{dV}{V} = \frac{\beta T}{C_P} dS - \frac{V}{c^2} dP \tag{7.24}$$

Las ecuaciones (7.22), (7.23), (6.8) y (7.24) son cuatro expresiones que relacionan seis diferenciales dH, du, dV, dA, dS y dP. Por tanto, se considerarán a dS y a dA como dos variables independientes y se desarrollarán ecuaciones que expresen las demás variables en función de estas dos.

Primero, se combinan las ecuaciones (7.22) y (6.8):

$$T\,dS + V\,dP = -u\,du \tag{7.25}$$

o

$$-\frac{du}{u} = \frac{1}{u^2}(T\,dS + V\,dP)$$

Si se sustituyen esta ecuación y la (7.24) en la (7.23), se obtiene, después de reacomodar términos,

$$(1 - \mathbf{M}^2)V\,dP + \left(1 + \frac{\beta u^2}{C_P}\right)T\,dS - \frac{u^2}{A}\,dA = 0 \qquad \textbf{\textit{(7.26)}}$$

donde M es el número Mach, definido como el cociente de la velocidad del fluido en el dueto y la velocidad del sonido en el fluido, u/c. La ecuación (7.26) relaciona dP con dS y dA.

Las ecuaciones (7.25) y (7.26) pueden combinarse para eliminar a $V\,dP$, con lo que se obtiene lo siguiente, después de reacomodar términos,

$$u\,du - \left(\frac{\dfrac{\beta u^2}{C_P} + \mathbf{M}^2}{1 - \mathbf{M}^2}\right)T\,dS + \left(\frac{1}{1 - \mathbf{M}^2}\right)\frac{u^2}{A}\,dA = 0 \qquad \textbf{\textit{(7.27)}}$$

Esta ecuación relaciona ***du*** con dS y dA. Si se combina con la ecuación (7.22), ésta entonces relaciona a dH con dS y dA, y si se combina con la (7.23), relaciona a dV con las mismas variables independientes.

Las diferenciales en las ecuaciones anteriores representan cambios en el fluido a medida que éste recorre una longitud diferencial de su trayectoria. Si esta longitud es dx, entonces cada una de las ecuaciones de flujo puede dividirse por dx. Con esto, las ecuaciones (7.26) y (7.27) se convierten entonces en

$$V(1 - \mathbf{M}^2)\frac{dP}{dx} + T\left(1 + \frac{\beta u^2}{C_P}\right)\frac{dS}{dx} - \frac{u^2}{A}\frac{dA}{dx} = 0 \qquad \textbf{\textit{(7.28)}}$$

$$u\frac{du}{dx} - T\left(\frac{\dfrac{\beta u^2}{C_P} + \mathbf{M}^2}{1 - \mathbf{M}^2}\right)\frac{dS}{dx} + \left(\frac{1}{1 - \mathbf{M}^2}\right)\frac{u^2}{A}\frac{dA}{dx} = 0 \qquad (7.29)$$

Se desprende entonces, de la segunda ley, que para el flujo adiabático las irreversibilidades debidas a la fricción del fluido provocan que la entropía aumente en la dirección del flujo, con el valor límite de la rapidez de incremento

igual a cero cuando el flujo tiende a la reversibilidad. En general, entonces, se tiene que

$$\frac{dS}{dx} \geq 0$$

Flujo en tuberías

Considérese un fluido compresible en flujo adiabático en estado estable en una tubería horizontal que tiene una área de sección transversal constante. Para este caso, $dA/dx = 0$ y las ecuaciones (7.28) y (7.29) se reducen a

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{T}{v}\left(\frac{1+\dfrac{\beta u^2}{C_P}}{1-\mathrm{M}^2}\right)\frac{dS}{dx}$$

Y

$$u\frac{du}{dx} = T\left(\frac{\dfrac{\beta u^2}{C_P}+\mathrm{M}^2}{1-\mathrm{M}^2}\right)\frac{dS}{dx}$$

Para flujo subsónico, $\mathrm{M}^2 < 1$, y todas las cantidades de los miembros derechos de estas ecuaciones son positivas; como resultado se tiene entonces

$$\frac{dP}{dx} < 0 \qquad \text{Y} \qquad \frac{du}{dx} > 0$$

Por tanto, la presión disminuye y la velocidad aumenta en la dirección del flujo. Sin embargo, la velocidad no puede aumentar indefinidamente. Si la velocidad fuese mayor que la del sonido, entonces las desigualdades anteriores se invertirían. Tal transición no es posible en una tubería que tiene una área de sección transversal constante. Para flujo subsónico, la velocidad máxima de flujo que puede obtenerse en una tubería que tiene una área de sección transversal constante es la velocidad del sonido, y este valor se alcanza en la *salida* de la tubería. En este punto, dS/dx alcanza su valor límite de cero. Dada una presión de descarga suficientemente baja como para que el flujo se vuelva sónico, el aumento en el tamaño de la tubería

no altera este resultado; la rapidez del flujo de masa disminuye de modo que siga obteniéndose la velocidad sónica en la salida de la tubería aumentada.

Las ecuaciones para el flujo en tuberías indican que cuando el flujo es supersónico la presión aumenta y la velocidad disminuye en la dirección del flujo. Sin embargo, tal régimen de flujo es inestable, y cuando entra una corriente supersónica a una tubería con una sección transversal constante, entonces sucede un impacto de compresión, cuyo resultado es un aumento abrupto y finito de la presión y una disminución en la velocidad hasta un valor subsónico.

Toberas

Las limitaciones observadas para el flujo en tuberías no se extienden a toberas diseñadas de manera apropiada, las cuales provocan el intercambio de energía interna y cinética de un fluido como resultado de un cambio en el área de la sección transversal disponible para el flujo. La relación entre la longitud de la tobera y el área de la sección transversal no es susceptible al análisis termodinámico, sino que es un problema de la mecánica de fluidos. En una tobera diseñada de manera apropiada, el área cambia con la longitud de modo que el flujo se haga casi sin fricción. En el límite de flujo reversible, la rapidez con la que aumenta la entropía tiende a cero con lo que $dS/dx = 0$. En este caso, las ecuaciones (7.28) y (7.29) se convierten en

$$\frac{dP}{dx} = \frac{u^2}{VA}\left(\frac{1}{1 - \mathrm{M}^2}\right)\frac{dA}{dx}$$

$$\frac{du}{dx} = -\frac{u}{A}\left(\frac{1}{1 - \mathrm{M}^2}\right)\frac{dA}{dx}$$

Las características del flujo dependen de si éste es subsónico ($\mathrm{M} < 1$) o supersónico ($\mathrm{M} > 1$). La tabla 7.1 resume varios casos.

En consecuencia, para el flujo subsónico en una tobera convergente, la velocidad aumenta y la presión disminuye a medida que el área de la sección transversal disminuye. La velocidad máxima del fluido que puede obtenerse es la del sonido, la cual se alcanza en la garganta. Un aumento adicional de velocidad y una disminución en la presión requerirían un aumento en el área de la sección transversal, esto es, una sección divergente. Como consecuencia de lo anterior, puede emplearse una tobera subsónica convergente para proporcionar una rapidez de flujo constante a una región de presión variable. Supóngase que un fluido compresible entra a una tobera convergente con una presión P_1 y se descarga de la tobera a una cámara de presión variable P_2. A medida que esta presión descarga se disminuye por debajo de P_1, la rapidez de flujo y la velocidad aumentan. Finalmen-

Tabla 7.1: Características de flujo para una tobera.

	Subsónico: M < 1		Supersónico: M > 1	
	Convergente	Divergente	Convergente	Divergente
$\frac{dA}{dx}$	-	+	-	+
$\frac{dP}{dx}$	-	+	+	-
$\frac{du}{dx}$	+		-	+

te, el cociente de presión P_2/P_1 alcanza un valor crítico para el cual la velocidad en la garganta es sónica. Una reducción adicional en P_2 no tiene efecto sobre las condiciones en la tobera. El flujo permanece constante, y la velocidad en la garganta es sónica, sin importar el valor de P_2/P_1, siempre y cuando éste sea menor que el valor crítico. Para el vapor de agua, el valor crítico de este cociente es aproximadamente 0.55 a temperaturas y presiones moderadas.

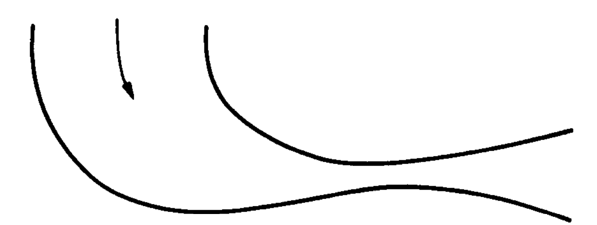


Figura 7.5: Tobera convergente/divergente.

Las velocidades supersónicas se obtienen con facilidad en la sección divergente de una tobera convergenteldivergente y diseñada de manera apropiada (figura 7.5). Cuando se alcanza la velocidad sónica en la garganta, una disminución adicional en la presión requiere un aumento en el área de la sección transversal, lo que constituye una sección divergente en la que la velocidad continúa aumentando. La transición ocurre en la garganta, donde $dA/dx = 0$. El ejemplo 7.7 ilustra numéricamente las relaciones entre la velocidad, el área y la presión en una tobera convergenteldivergente.

La velocidad del sonido se obtiene en la garganta de una tobera convergente/divergente sólo cuando la presión en la garganta es lo suficientemente baja como para alcanzar el valor crítico de P_2/P_1. Si la caída de presión disponible en la tobera es insuficiente para hacer que la velocidad se vuelva sónica, entonces la sección divergente de la tobera actúa como un difusor. Esto es, después de llegar a la

garganta, la presión aumenta y la velocidad disminuye, siendo éste el comportamiento convencional del flujo subsónico en secciones divergentes.

Si el fluido se comporta como un gas ideal, entonces la relación entre la velocidad y la presión en una tobera isentrópica puede expresarse analíticamente. La combinación de las ecuaciones (6.8) y (7.22) para flujo isentrópico da como resultado

$$u\,du = -VdP$$

Cuando un gas ideal con capacidades caloríficas constantes experimenta una expansión isentrópica, la ecuación (3.24) proporciona una relación entre P y V: PV^γ = constante. Después de eliminar V de la ecuación anterior e integrar,

$$u_2^2 - u_1^2 = -2\int_{P_1}^{P_2} V\,dP = \frac{2\gamma P_1 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right] \tag{7.30}$$

donde las condiciones en la entrada de la tobera están indicadas por el subíndice 1. La ecuación (7.30) puede resolverse para la relación de presión P_2/P_1 a la cual se alcanza la velocidad del sonido. Recuérdese que la ecuación para la velocidad del sonido es:

$$c^2 = -V^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

La diferenciación de la relación PV^γ = constante con respecto a V a entropía constante, da como resultado

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{\gamma P}{V}$$

Si se sustituye esta derivada en la ecuación para la velocidad del sonido y se aplica el resultado a la sección que va corriente abajo, se tiene que

$$c^2 = \gamma P_2 V_2$$

Con este valor para u_2^2 en la ecuación (7.30) y con $u_1 = 0$, la solución para el cociente de presión en la garganta es

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \tag{7.31}$$

Ejemplo 7.7 Una tobera de alta velocidad está diseñada para trabajar con vapor de agua a 700 kPa y 300%. En la entrada de la tobera, la velocidad es 30 m s^{-1}. Calcule los valores del cociente A/A_1 (donde A_1 es el área de la sección transversal de la entrada de la tobera) para las secciones donde la presión es 600, 500, 400, 300 y 200 kPa. Suponga que la tobera trabaja isentrópicamente.

SOLUCIÓN Los cocientes de área requeridos están dados por la ecuación (7.11):

$$\frac{A}{A_1} = \frac{u_1 V}{V_1 u}$$

La velocidad u se obtiene a partir de la forma integrada de la ecuación (7.22)

$$u^2 = u_1^2 - 2(H - H_1)$$

Con unidades para la velocidad de m s^{-1}, u^2 tiene unidades de m^2 s^{-2}. Las unidades de J kg^{-1} para H son consistentes con éstas,[5] debido a que 1 J = 1 kg m^2 s^{-2}, de aquí que 1 J kg^{-1} = 1 m^2 s^{-2}.

De las tablas de vapor, se tienen los siguientes valores iniciales para la entropía, la entalpía y el volumen específico:

$$S_1 = 7.2997 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$
$$H_1 = 3\,059.8 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$$
$$V_1 = 371.39 \text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$$

Por tanto,

$$\frac{A}{A_1} = \left(\frac{30}{371.39}\right)\frac{V}{u} \tag{A}$$

Y

$$u^2 = 900 - 2(H - 3\,059.8 \times 10^3) \tag{B}$$

Puesto que el proceso de expansión es isentrópico, $S = S_1$, y de las tablas de vapor a 600 kPa,

$$S = 7.2997 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$
$$H = 3\,020.4 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$$
$$V = 418.25 \text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$$

De la ecuación (B),

[5]Cuando las unidades de u son (ft)$(s)^{-1}$, H en (Btu)$(lb_m)^{-1}$ debe multiplicarse por 778.16(ft lb_f)$(Btu)^{-1}$ y por la constante dimensional g_c = 32.174 $(lb_m)(ft)(lb_f)^{-1}(s)^{-2}$.

$$u = 282.3 \text{ m s}^{-1}$$

y por la ecuación (A),

$$\frac{A}{A_1} = \left(\frac{30}{371.39}\right)\left(\frac{418.25}{282.3}\right) = 0.120$$

Los demás cocientes de áreas para las otras presiones se evalúan de la misma manera y los resultados se resumen en la tabla siguiente. La presión en la garganta de la tobera es aproximadamente 380 kPa. Es evidente que a presiones más bajas, la tobera es divergente.

P/kPa	V/cm^3 g^{-1}	u/m s^{-1}	A/A_1
700	371.39	30	1.0
600	418.25	282.3	0.120
500	481.26	411.2	0.095
400	571.23	523.0	0.088
300	711.93	633.0	0.091
200	970.04	752.2	0.104

Ejemplo 7.8 Considere de nuevo la tobera del ejemplo 7.7 y suponga ahora que el vapor de agua se comporta como un gas ideal. Calcule:

a) El cociente crítico de presiones y la velocidad en la garganta.

b) La presión de descarga si se necesita un número Mach de 2.0 en la salida de la tobera.

SOLUCIÓN *a*) El cociente de calores específicos para el vapor de agua es aproximadamente 1.3. Al sustituir éste en la ecuación (7.31),

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{2}{1.3 + 1}\right)^{1.3/(1.3-1)} = 0.55$$

La velocidad en la garganta, que es igual a la del sonido, puede obtenerse con la ecuación (7.30). Cuando las unidades de P_1 son Pa (1 Pa = 1 kg m^{-1} s^{-2}) y de V_1 son m^3 kg^{-1}, las del producto P_1V_1 son m^2 s^{-2}, que son unidades de velocidad al cuadrado. Para el vapor como gas ideal,

$$P_1V_1 = \frac{RT_1}{M} \times 10^{-3} = \frac{(8.314)(573.15)}{18.015} \times 10^{-3} = 264\ 511 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

La sustitución en la ecuación (7.30) da como resultado

$$u^2_{\text{garganta}} = (30)^2 + \frac{(2)(1.3)(264\,511)}{1.3-1}[1-(0.55)^{(1.3-1)/1.3}]$$

$$= 900 + 295\,422 = 296\,322$$

$$u_{\text{garganta}} = 544.4 \text{ m s}^{-1}$$

Estos resultados concuerdan con los valores obtenidos en el ejemplo 7.7, dado que el vapor bajo estas condiciones se aproxima mucho al gas ideal.

b) Para un número Mach de 2.0 (basado en la velocidad del sonido en la garganta de la tobera), la velocidad de descarga es 1 079.4 m s^{-1}. La sustitución de este valor en la ecuación (7.30) permite el cálculo del cociente de presión:

$$(1\,079.4)^2 = (30)^2 = \frac{(2)(1.3)(264\,511)}{1.3-1}\left[1-\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1.3-1)/1.3}\right]$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1\,3-1)/1\,3} = 0.492$$

Entonces,

$$P_2 = (0.0463)(700) = 32.4 \text{ kPa}$$

Procesos de estrangulamiento

Cuando un fluido fluye a través de un estrechamiento, tal como un orificio, una válvula parcialmente cerrada o una obstrucción porosa, sin ningún cambio apreciable en la energía cinética, el resultado principal del proceso es una caída de presión en el fluido. Este *proceso de estrangulamiento* no produce trabajo de eje y da como resultado un cambio despreciable en su elevación. En ausencia de transferencia de calor, la ecuación (7.17) se reduce a

$$\Delta H = 0$$

0

$$H_2 = H_1$$

Por tanto, el proceso ocurre a entalpía constante.

Puesto que la entalpía de un gas ideal depende sólo de la temperatura, entonces el proceso de estrangulamiento no cambia la temperatura de un gas ideal. Para muchos gases reales a condiciones de presión y temperatura moderadas, una reducción en la presión a entalpía constante da como resultado una disminución en la temperatura. Por ejemplo, si el vapor de agua a 1000 kPa y 300°C se estrangula hasta 101.325 kPa (presión atmosférica),

$$H_2 = H_1 = 3\ 052.1 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La interpolación en las tablas de vapor para esta entalpía y a una presión de 101.325 kPa indica una temperatura corriente abajo de 288.8°C. La temperatura ha disminuido, pero el efecto es pequeño. El siguiente ejemplo ilustra el uso de correlaciones generalizadas en los cálculos de un proceso de estrangulamiento.

Ejemplo 7.9 Se estrangula gas propano a 20 bar y 400 K en un proceso de flujo estable hasta 1 bar. Estime la temperatura final del propano y su cambio de entropía. Las propiedades del propano pueden obtenerse a partir de correlaciones generalizadas apropiadas.

SOLUCIÓN La aplicación de la ecuación (6.68) a este proceso de entalpía constante da como resultado

$$\Delta H = \langle C_P^{gi} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R = 0$$

Si se supone que el propano en su estado final a 1 bar es un gas ideal, entonces $H_2^R = 0$ y, de la ecuación anterior,

$$T_2 = \frac{H_1^R}{\langle C_P^{gi} \rangle_H} + T_1 \qquad (A)$$

Para el propano,

$$T_c = 369.8 \text{ K} \qquad P_c = 42.48 \text{ bar} \qquad \omega = 0.152$$

Por tanto, para el estado inicial,

$$T_{r_1} = \frac{400}{369.8} = 1.082 \qquad P_{r_1} = \frac{20}{42.48} = 0.471$$

Bajo estas condiciones, la correlación generalizada basada en los segundos coeficientes viriales es satisfactoria (véase figura 3.15), y el procedimiento computacional de las ecuaciones (3.50), (6.64), (3.51) y (6.65) está representado por (sección 6.6)

$$\text{HRB}(1.082, 0.471, 0.152) = -0.452$$

de aquí que

$$H_1^R = (8.314)(369.8)(-0.452) = -1\,390 \text{ J mol}^{-1}$$

La única cantidad que falta por evaluar en la ecuación (A) es $\langle C_P^{gi} \rangle_H$. Si se toman de la tabla C. 1 los datos para el propano, entonces

$$\frac{C_P^{gi}}{R} = 1.213 + 28.785 \times 10^{-3}T - 8.824 \times 10^{-6}T^2$$

Para un cálculo inicial, supóngase que $\langle C_P^{gi} \rangle_H$ tiene aproximadamente el valor de C_P^{gi} a la temperatura inicial de 400 K. Con esto se obtiene el valor

$$\langle C_P^{gi} \rangle_H = 94.07 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Con esto, la ecuación *(A)* proporciona ahora lo siguiente

$$T_2 = \frac{-1390}{94.07} + 400 = 385.2 \text{ K}$$

Es evidente que el cambio de temperatura es pequeño, con lo que puede volverse a evaluar $\langle C_P^{gi} \rangle_H$ para obtener una aproximación excelente mediante el cálculo de C_P^{gi} para una temperatura igual al promedio aritmético,

$$T_{ma} = \frac{400 + 385.2}{2} = 392\ 6 \text{ K}$$

Con esto se obtiene

$$\langle C_P^{gi} \rangle_H = 92.73 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

y el recálculo de T_2 con la ecuación (A) proporciona el valor final:

$$T_2 = 385.0 \text{ K}$$

El cambio de entropía del propano está dado por la ecuación (6.69), la cual se convierte en este caso en

$$\Delta S = \langle C_P^{gi} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} - S_1^R$$

Puesto que el cambio de temperatura es tan pequeño, puede tomarse

$$\langle C_P^{gi} \rangle_S = \langle C_P^{gi} \rangle_H = 92.73 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

El cálculo de S_1^R con la ecuación (6.63) da como resultado

$$S_1^R = -2.437 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Entonces,

$$\Delta S = 92.73 \ln \frac{385.0}{400} - 8.314 \ln \frac{1}{20} + 2.437 = 23.80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor positivo refleja la irreversibilidad del proceso de estrangulamiento.

Cuando se estrangula vapor húmedo hasta una presión suficientemente baja, el líquido se evapora y el vapor se sobrecalienta. Por tanto, si se estrangula vapor húmedo a 1000 kPa ($t^{sat} = 179.88°C$) con una calidad de 0.96 hasta 101.325 kPa,

$$H_2 = H_1 = (0.04)(762.6) + (0.96)(2\,776.2) = 2\,695.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El vapor con esta entalpía a 101.325 kPa tiene una temperatura de 109.8°C y está sobrecalentado ($t^{sat} = 100°C$). En este caso, la considerable caída de temperatura es resultado de la evaporación del líquido. Si se estrangula un líquido saturado hasta una presión más baja, parte del líquido se vaporiza ***o evapora súbitamente,*** produciendo una mezcla de líquido y vapor saturados a la presión más baja. Por tanto, si se evapora súbitamente agua líquida saturada a 1000 kPa ($t^{sat} = 179.88°C$) hasta 101.325 kPa ($t^{sat} = 100°C$),

$$H_2 = H_1 = 762.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

A 101.325 kPa la calidad de la corriente resultante se obtiene con la ecuación *(6.57):*

$$762.6 = (1 - x)(419.1) + x(2\,676.0)$$

$$= 419.1 + x(2\,676.0 - 419.1)$$

De aquí que,

$$x = 0.152$$

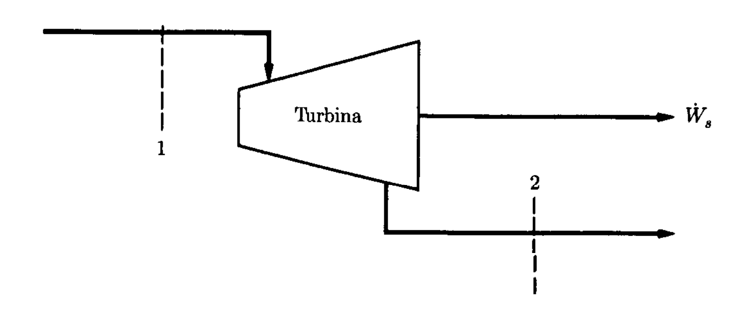


Figura 7.6: Flujo de estado estable a través de una turbina o expansor.

Por tanto, el 15.2 por ciento del líquido original se vaporiza en el proceso. De nuevo, la gran caída de temperatura se debe a la vaporización del líquido.

Los procesos de estrangulamiento encuentran aplicación frecuente en la refrigeración (capítulo 9).

7.3 Turbinas (expansores)

La expansión de un gas en una tobera para producir una corriente de alta velocidad es un proceso que convierte energía interna en energía cinética. Esta energía cinética puede a su vez convertirse en trabajo de eje cuando el flujo pega en los álabes de una flecha giratoria. Es así como una turbina (o expansor) está formada por un conjunto alterno de toberas y álabes giratorios a través de los cuales fluye vapor o gas en un proceso de expansión de estado estable, cuyo efecto global es la conversión eficiente de la energía interna de una corriente de alta presión en trabajo de eje. Cuando el vapor de agua proporciona la fuerza motriz, como sucede en una planta de energía, el dispositivo se conoce como turbina; cuando se utiliza gas a alta presión como fluido de trabajo, como puede ser el amoniaco o el etileno en una planta química o petroquímica, el dispositivo se conoce a menudo como expansor. En cualquier caso, el proceso se muestra en la figura 7.6.

Las ecuaciones (7.16) y (7.17) constituyen relaciones de energía apropiadas. Sin embargo, puede omitirse el término de energía potencial, debido a que el cambio en la elevación es pequeño. Por otra parte, en cualquier turbina diseñada de manera apropiada, la transferencia de calor es despreciable y las tuberías de entrada y salida tienen un tamaño tal que las velocidades del fluido son casi iguales. Por tanto, las ecuaciones (7.16) y (7.17) se reducen a

$$\dot{W}_s = \dot{m}\Delta H \tag{7.32}$$

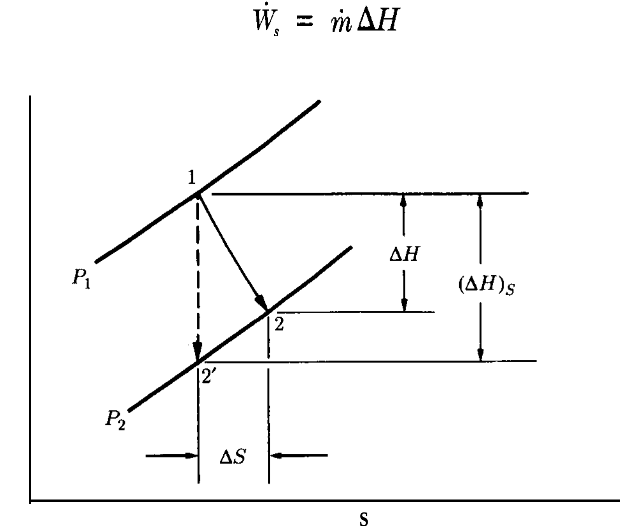


Figura 7.7: Proceso de expansión adiabática en una turbina o expansor.

Y

$$W_s = \Delta H \tag{7.33}$$

Normalmente, se conocen las condiciones en la entrada T_1 y P_1 y la presión de descarga P_2. Por tanto, en la ecuación (7.33) sólo se conoce a H_1, quedando H_2 y W_s como incógnitas. La ecuación de energía por sí sola no permite la realización de cálculos. Sin embargo, si el fluido en la turbina experimenta un proceso de expansión que sea *reversible* y también adiabático, entonces el proceso es isentrópico, y S_2 = Sr. Esta segunda ecuación permite determinar el estado final del fluido y, por tanto, a H_2. Para este caso especial, puede evaluarse a W_s mediante la ecuación (7.33), escrita como

$$W_s = (\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S \tag{7.34}$$

El trabajo de eje dado por la ecuación (7.34) es numéricamente el máximo que puede obtenerse de una turbina adiabática con condiciones de entrada y presión de descarga dadas. Las turbinas reales producen menos trabajo debido a que el proceso de expansión real es irreversible. Por tanto, se define la eficiencia de una turbina como

$$\eta \equiv \frac{W_s}{W_s\ (\text{isentrópico})}$$

donde W_s es el trabajo de eje real. De acuerdo con las ecuaciones (7.33) y (7.34)

$$\eta = \frac{\Delta H}{(\Delta H)_S} \tag{7.35}$$

Los valores de η para turbinas o expansores diseñados de manera apropiada usualmente se encuentran entre 0.7 y 0.8.

La figura 7.7 muestra un diagrama ***HS*** en el cual se comparan el proceso de expansión real en una turbina y el proceso reversible para las mismas condiciones de entrada y presión de descarga. La trayectoria reversible es una línea vertical de entropía constante que va del punto 1 donde la presión de entrada es P_1 al punto $2'$, donde la presión P_2 es la de descarga. La línea que representa el proceso irreversible real comienza también en el punto 1, pero está dirigida hacia abajo y a la derecha, en la dirección en la cual aumenta la entropía. Puesto que el proceso es adiabático, las irreversibilidades provocan un aumento en la entropía del fluido. El proceso termina en el punto 2, sobre la isobara para P_2. Entre más irreversible sea el proceso, este punto se encontrará más a la derecha de la isobara para P_2, y la eficiencia η del proceso será menor.

Ejemplo 7.10 Una turbina de vapor de agua con una capacidad de 56 400 kW trabaja con vapor. Las condiciones de entrada del vapor son 8 600 kPa y 500°C, y la

descarga se hace en un condensador a una presión de 10 kPa. Si se supone que la eficiencia de la turbina es 0.75, determine el estado del vapor en el punto de descarga y la rapidez de flujo de masa del vapor.

SOLUCIÓN Para las condiciones de entrada de 8 600 kPa y 500°C, los siguientes valores se obtienen de las tablas de vapor:

$$H_1 = 3\ 391.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$S_1 = 6.6858 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Si la expansión a 10 kPa es isentrópica, entonces

$$S_2' = S_1 = 6.6858$$

El vapor con esta entropía a 10 kPa es húmedo, con lo que se aplica la ecuación (6.57) con $M = S$:

$$S = (1 - x^v)S^l + x^v S^v = S^l + x^v(S^v - S^l)$$

Entonces

$$6.6858 = 0.6493 + x_2'(8.1511 - 0.6493)$$

Y

$$x_2' = 0.8047$$

Ésta es la calidad (fracción de vapor) del flujo de descarga en el punto 2'. La entalpía H_2' también está dada por la ecuación (6.57), escrita como

$$H = H^l + x^v(H^v - H^l)$$

En consecuencia,

$$H_2' = 191.8 + 0.8047(2\ 584.8 - 191.8) = 2\ 117.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Y

$$(\Delta H)_S = H_2' - H_1 = 2\ 117.4 - 3\ 391.6 = -1274.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De acuerdo con la ecuación (7.35), se tiene entonces

$$\Delta H = \eta(\Delta H)_S = (0.75)(-1\ 274.2) = -955.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

de aquí que

$$H_2 = H_1 + \Delta H = 3\ 391.6 - 955.6 = 2\ 436.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por tanto, el vapor en el estado final también es húmedo, y su calidad se encuentra con la ecuación:

$$2\,436.0 = 191.8 + x_2(2\,584.8 - 191.8)$$

cuya solución es

$$x_2 = 0.9378$$

Finalmente,

$$S_2 = 0.6493 + (0.9378)(8.1511 - 0.6493) = 7.6846 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Este valor puede compararse con el valor inicial de $S_1 = 6.6858$.

La rapidez de flujo del vapor se encuentra con la ecuación (7.32). Para $-\dot{W}_s =$ 56 400 kW o 56 400 kJ s^{-1}, se tiene

$$-56\,400 = \dot{m}\,(2\,436.0 - 3\,391.6)$$

Y

$$\dot{m} = 59.02 \text{ kg s}^{-1}$$

El ejemplo 7.10 fue resuelto con ayuda de las tablas de vapor. Cuando no se tiene a la mano un conjunto comparable de tablas para el fluido en cuestión, entonces pueden emplearse las correlaciones generalizadas de la sección 6.6 en conjunción con las ecuaciones (6.68) y (6.69), como se ilustra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 7.11 Un flujo de gas etileno a 300°C y 45 bar se expande adiabáticamente en una turbina hasta 2 bar. Calcule el trabajo isentrópico producido. Determine las propiedades del etileno por:

a) Ecuaciones para un gas ideal.

b) Correlaciones generalizadas apropiadas.

SOLUCIÓN Los cambios de entalpía y entropía del proceso están dados por las ecuaciones (6.68) y (6.69):

$$\Delta H = \langle C_P^{gi} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R \tag{6.68}$$

y

$$\Delta S = \langle C_P^{gi} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \tag{6.69}$$

Como valores dados, se tiene $P_1 = 45$ bar, $P_2 = 2$ bar y $T_1 = 300 + 273.15 = 573.15$.

a) Si se supone al etileno como gas ideal, entonces todas las propiedades residuales son cero, y las ecuaciones anteriores se reducen a

$$AH = \langle C_P^{gi} \rangle_H (T_2 - T_1)$$

Y

$$AS = \langle C_P^{gi} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Para un proceso isentrópico, AS = 0, y la última ecuación se convierte en

$$\frac{\langle C_P^{gi} \rangle_S}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \frac{2}{45} = -3.1135$$

$$\ln T_2 = \frac{-3.1135}{\langle C_P^{gi} \rangle_S / R} + \ln 573.15$$

Entonces

$$T_2 = exp\left(\frac{-3.1135}{\langle C_P^{gi} \rangle_S / R} + 6.3511 \right) \qquad (A)$$

La ecuación (5.17) proporciona una expresión para $\langle C_P^{gi} \rangle_S/R$, la cual para fines computacionales está representada por

MCPS(573.15,T2;1.424,14.394E-3,-4.392E-6,0.0)

donde las constantes para el etileno provienen de la tabla C.l. La temperatura T_2 *se* encuentra de manera conveniente por iteración. Para ello se propone un valor inicial para el cálculo de $\langle C_P^{gi} \rangle_S/R$. Con esto, la ecuación *(A)* proporciona entonces un nuevo valor de T_2 a partir del cual se vuelve a calcular $\langle C_P^{gi} \rangle_S/R$, y el procedimiento continúa hasta que se obtiene la convergencia en el valor final:

$$T_2 = 370.8 \text{ K}$$

Entonces

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = \langle C_P^{gi} \rangle_H (T_2 \quad T_1)$$

El valor de $\langle C_P^{gi} \rangle_H/R$ está dado por la ecuación (4.8); para fines de cálculo se tiene

MCPH(573.15,370.8;1.424,14.394E-3,-4.392E-6,0.0) = 7.224

de aquí que

$$W_s(\text{isentrópico})) = (7.224)(8.314)(370.8 - 573.15) = -12\ 153 \text{ J mol}^{-1}$$

b) Para el etileno,

$$T_c = 282.3 \text{ K} \qquad P_c = 50.4 \text{ bar} \qquad \omega = 0.087$$

En el estado inicial,

$$T_{r1} = \frac{573.15}{282.3} = 2.030 \qquad P_{r1} = \frac{45}{50.4} = 0.893$$

De acuerdo con la figura 3.15, las correlaciones generalizadas basadas en los segundos coeficientes viriales deben resultar en este caso satisfactorias. Los procedimientos computacionales de las ecuaciones (3.50), (3.51) y (6.62) a (6.65) están representados por

$$\text{HRB}(2.030,0.893,0.087) \equiv -0.234$$

Y

$$\text{SRB}(2.030,0.893,0.087) \equiv -0.097$$

Entonces

$$H_1^R = (-0.234)(8.314)(282.3) = -549 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$S_1^R = (-0.097)(8.314) = -0.806 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Con la finalidad de obtener una estimación inicial de S_2^R, se supondrá que T_2 = 370.8 K, que es el valor determinado en el inciso a). Entonces

$$T_{r2} = \frac{370.8}{282.3} = 1.314 \qquad P_{r2} = \frac{2}{50.4} = 0.040$$

de donde

$$\text{SRB}(1.314,0.040,0.087) \equiv -0.0139$$

Y

$$S_2^R = (-0.0139)(8.314) = -0.116 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Si el proceso de expansión es isentrópico, la ecuación (6.69) da como resultado

$$0 = \langle C_P^{gi} \rangle_S \ln \frac{T_2}{573.15} - 8.314 \ln \frac{2}{45} - 0.116 + 0.806$$

a partir de la cual

$$\ln \frac{T_2}{573.15} = \frac{-26.576}{\langle C_P^{gi} \rangle_S}$$

$$T_2 = \exp\left(\frac{-26.576}{\langle C_P^{gi} \rangle_S} + 6.3511 \right)$$

Si se sigue un proceso de iteración idéntico al del inciso a), se obtiene entonces el resultado

$$T_2 = 365.8 \text{ K}$$

Para calcular de nuevo S_2, se tiene ahora que

$$T_{r_2} = 1.296 \qquad P_{r_2} = 0.040$$

de aquí que

$$\text{SRB}(1.296, 0.040, 0.087) \equiv -0.0144$$

Y

$$S_2^R = (-0.0144)(8.314) = -0.120 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Este resultado representa un cambio tan pequeño a partir del valor inicial que es innecesario volver a recalcular T_2. Por consiguiente, se evalúa H_2^R en las condiciones reducidas ya establecidas,

$$\text{HRB}(1.296, 0.040, 0.087) \equiv -0.0262$$

Y

$$H_2^R = (-0.0262)(8.314)(282.3) = -61 \text{ J mol}^{-1}$$

De la ecuación (6.68),

$$(\Delta H)_S = \langle C_P^{gi} \rangle_H (365.8 - 573.15) - 61 + 549$$

Al evaluar $\langle C_P^{gi} \rangle_H$ como en el inciso *a*) con $T_2 = 365.8$ K, se obtiene

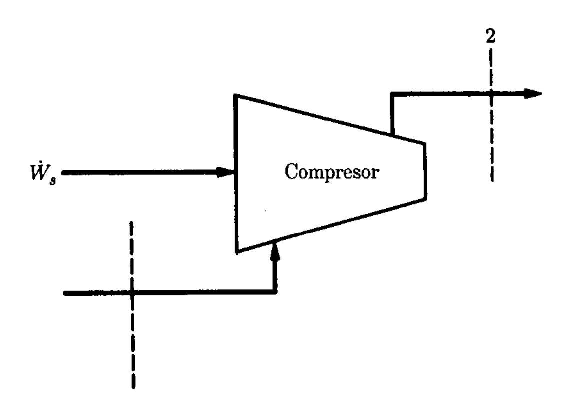


Figura 7.8: Proceso de compresión de estado estable.

$$\langle C_P^{gi} \rangle_H = 59.843 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

de donde

$$(\Delta H)_S = -11920 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = -11\,920 \text{ J mol}^{-1}$$

7.4 Procesos de compresión

Del mismo modo que los procesos de expansión dan como resultado disminuciones de presión en el fluido que fluye, los procesos de compresión provocan aumentos en la presión. Los compresores, las bombas, los ventiladores y las bombas de vacío son dispositivos diseñados para este propósito. Estos son importantes para el transporte de fluidos, fluidización de partículas sólidas y para aumentar la presión de los fluidos para reacción o procesamientos, etc. En esta sección el interés no se centra en el diseño de estos dispositivos, sino en la especificación de los requerimientos de energía para la compresión en estado estable de fluidos, desde una presión dada hasta otra más grande.

Compresores

La compresión de gases puede lograrse en equipos que tienen aspas giratorias (como una turbina que funciona en reversa) o en cilindros con pistones reciprocantes. El equipo giratorio se emplea para flujos de alto volumen, donde la presión de

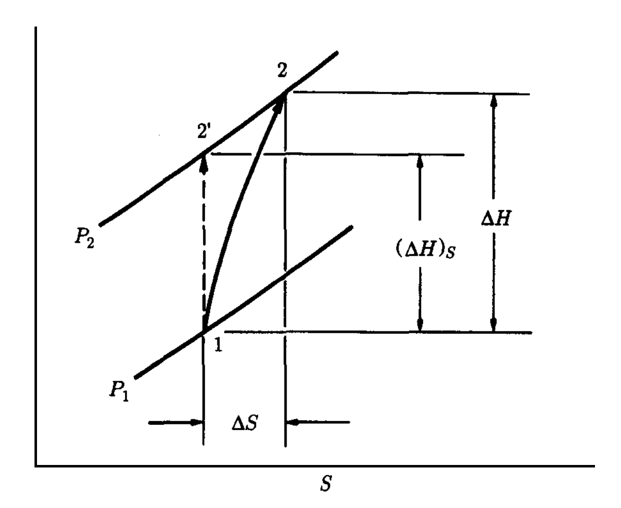


Figura 7.9: Proceso de compresión adiabática.

descarga no es demasiado alta. Para presiones altas, se requieren compresores reciprocantes.

Las ecuaciones de energía son independientes del tipo de equipo; por otra parte, éstas son las mismas que las de las turbinas y expansores, debido a que también se supone que los cambios en las energías cinética y potencial son despreciables. Por tanto, las ecuaciones (7.32) a (7.34) se aplican a la compresión adiabática, un proceso representado por la figura 7.8.

En un proceso de compresión, el trabajo isentrópico, tal como está dado por la ecuación (7.34), es el trabajo de eje *mínimo* requerido para comprimir el gas desde un estado inicial hasta otro final con una presión de descarga dada. Por consiguiente, la eficiencia de un compresor se define como

$$\eta \equiv \frac{W_s \text{ (isentrópico)}}{W_s}$$

De acuerdo con las ecuaciones (7.33) y (7.34), la eficiencia también está dada por

$$\eta \equiv \frac{(\Delta H)_S}{\Delta H} \tag{7.36}$$

Usualmente las eficiencias de los compresores se encuentran entre 0.7 y 0.8. En la figura 7.9 se muestra un proceso de compresión sobre un diagrama *HS*. La trayectoria vertical que va del punto 1 al 2 ' representa el proceso de compresión isentrópico de P_1 a P_2. El proceso de compresión real sigue una trayectoria que va del punto 1

hacia arriba y a la derecha en la dirección en la que aumenta la entropía, terminando en el punto 2 sobre la isobara que corresponde a P_2.

Ejemplo 7.12 Vapor de agua saturado a 100 kPa (t^{sat} = 99.63%) se comprime adiabáticamente hasta 300 kPa. Si la eficiencia del compresor es 0.75, ¿cuál es el trabajo requerido y cuáles son las propiedades del flujo de descarga?

SOLUCIÓN Para el vapor saturado a 100 kPa,

$$S_1 = 7.3598 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$H_1 = 2\ 675.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Para la compresión isentrópica hasta 300 kPa,

$$S_2' = S_1 = 7.3598 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Por interpolación en las tablas de vapor sobrecalentado a 300 kPa, se tiene que cl vapor con esta entropía tiene una entalpía de

$$H_2' = 2\ 888.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por tanto,

$$(\Delta H)_S = 2\ 888.8 - 2\ 675.4 = 213.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De acuerdo con la ecuación (7.36),

$$\Delta H = \frac{(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{213.4}{0.75} = 284.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

de aquí que

$$H_2 = H_1 + AH = 2\ 675.4 + 284.5 = 2\ 959.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De nuevo por interpolación, se encuentra que el vapor sobrecalentado con esta entalpía tiene las propiedades adicionales:

$$T_2 = 246.1°\text{C} \qquad S_2 = 7.5019 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Por otra parte, de acuerdo con la ecuación (7.33), el trabajo requerido es

$$W_s = \Delta H = 284.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La aplicación directa de las ecuaciones (7.32) a (7.34) presupone la disponibilidad de tablas de datos o de un diagrama termodinámico equivalente para el fluido que se comprime. Cuando esta información no se tiene disponible, entonces pueden emplearse las correlaciones generalizadas de la sección 6.6 en conjunción

con las ecuaciones (6.68) y (6.69), del mismo modo que el ilustrado en el ejemplo 7.11 para un proceso de expansión.

La suposición de gases ideales conduce a ecuaciones de relativa simplicidad. De acuerdo con la ecuación (5.18), para un gas ideal

$$\Delta S = \langle C_P \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \tag{5.18}$$

donde por simplicidad se ha omitido de la capacidad calorífica promedio la notación de superíndice "gi." Si la compresión es isentrópica, AS = 0, entonces esta ecuación se convierte en

$$T_2' = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/\langle C_P \rangle_S} \tag{7.37}$$

donde T_2' es la temperatura que resulta cuando la compresión desde T_1 y P_1 hasta P_2, *es isentrópica y* donde (C_P' $\rangle_S$ es la capacidad calorífica promedio para el intervalo de temperatura de T_1 a T_2' .

El cambio de entalpía para una compresión isentrópica está dado por la ecuación (4.9), la cual se escribe como

$$(\Delta H)_S = \langle C_P' \rangle_H (T_2' - T_1)$$

De acuerdo con la ecuación (7.34), se tiene entonces

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\text{Cl}, \rangle_H (T_2' - T_1) \tag{7.38}$$

Este resultado puede combinarse con la eficiencia del compresor para obtener

$$W_s = \frac{W_s(\text{isentrópico})}{\eta} \tag{7.39}$$

La temperatura de descarga ***real*** T_2, que es resultado de la compresión, también se obtiene mediante la ecuación (4.9), la cual ahora se escribe como

$$\Delta H = \langle C_P \rangle_H (T_2 - T_1)$$

de aquí que

$$T_2 = T_1 + \frac{\text{AH}}{\langle CP \rangle_H} \tag{7.40}$$

donde, por la ecuación (7.33), AH = W_s. En este caso, $\langle C_P \rangle_H$ es la capacidad calorífica promedio para el intervalo de temperatura de T_1 a T_2.

Para el caso especial de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes,

$$\langle C'_P \rangle_H = \langle C_P \rangle_H = \langle C'_P \rangle_S = C_P$$

Por tanto, las ecuaciones (7.37) y (7.38) se convierten en

$$T'_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_P}$$

Y

$$W_s(\text{isentrópico}) = C_P(T'_2 - T_1)$$

La combinación de estas ecuaciones da como resultado[6]

$$W_s(\text{isentrópico}) = C_P T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_P} - 1\right] \tag{7.41}$$

Para gases monoatómicos, tales como el argón y el helio, $R/C_P = 2/5 = 0.4$. Para gases diatómicos, tales como el oxígeno, el nitrógeno y el aire a temperaturas moderadas, un valor aproximado es $R/C_P = 2/7 = 0.2857$. Para gases de mayor complejidad molecular, la capacidad calorífica de gas ideal depende mucho de la temperatura y la ecuación (7.41) es menos apropiada. Puede demostrarse con facilidad que la hipótesis de capacidades caloríficas constantes también conduce al resultado

$$T_2 = T_1 + \frac{T'_2 - T_1}{\eta} \tag{7.42}$$

[6]Puesto que para un gas ideal $R = C_P - C_V$, entonces puede escribirse

$$\frac{R}{C_P} = \frac{C_P - C_V}{C_P} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

Por consiguiente, una forma alternativa de la ecuación (7.41) es

$$W_s(\text{isentrópico}) = \frac{\gamma R T_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right]$$

Aunque esta forma es una de las más comunes, la ecuación (7.41) es más sencilla y fácil de aplicar.

Ejemplo 7.13 Si se comprime metano (el cual se supone como gas ideal) adiabáticamente desde 20°C y 140 kPa hasta 560 kPa, estime el requerimiento de trabajo y la temperatura de descarga del metano. La eficiencia del compresor es 0.75.

SOLUCIÓN, La aplicación de la ecuación (7.37) requiere la evaluación del exponente $R/\langle C_P' \rangle_S$. Esta puede hacerse mediante la ecuación (5.17), la cual para el presente cálculo puede representarse por

MCPS(293.15,T2;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0)

donde las constantes para el metano se tomaron de la tabla C. 1. Se escoge un valor de T_2' un poco mayor que la temperatura inicial T_1 = 293.15 K. La evaluación de $\langle C_P' \rangle_S / R$ proporciona entonces un valor para el exponente de la ecuación (7.37). Con $P_2/P_1 = 560/140 = 4.0$ y T_1 = 293.15 K, se calcula T_2'. El procedimiento se repite hasta que ya no se tienen cambios significativos en el valor de T_2'. Este proceso da como resultado

$$T_2' = 397.37 \text{ K} \quad \text{y} \quad \frac{\langle C_P' \rangle_S}{R} = 4.5574$$

Para las mismas T_1 y T_2', se evalúa a $\langle C_P' \rangle_H/R$ con la ecuación (4.9):

MCPH(293.15,397.37;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0) ≡ 4.5774

de donde

$$\langle C_P' \rangle_H = (4.5774)(8.314) = 38.056 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Entonces, por la ecuación (7.38),

$$W_s(\text{isentrópico}) = (38.056)(397.37 - 293.15) = 3\ 966.2 \text{ J mol}^{-1}$$

El trabajo real se obtiene de la ecuación (7.39) como

$$W_s = \frac{3\,966.2}{0.75} = 5\ 288.3 \text{ J mol}^{-1}$$

La aplicación de la ecuación (7.40) para el cálculo de T_2 da como resultado

$$T_2 = 293.15 + \frac{5\ 288.3}{\langle C_P \rangle_H}$$

Puesto que $\langle C_P \rangle_H$ depende de T_2, de nuevo se vuelve a iterar. Con T_2' como valor inicial, los resultados que se obtienen son:

$$T_2 = \mathbf{428.65} \text{ K} \quad \text{o} \quad t_2 = 155.5°\text{C}$$

Y

$$\langle C_P \rangle_H = 39.027 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Bombas

El movimiento de líquidos usualmente se hace mediante bombas, las que en general son equipo giratorio. Las mismas ecuaciones se aplican tanto abombas como a compresores adiabáticos. Por tanto, las ecuaciones (7.32) a (7.34) y (7.36) son válidas. Sin embargo, la aplicación de la ecuación (7.33) para el cálculo de W_s = AH requiere valores de la entalpía de líquidos comprimidos, y éstos muy rara vez se tienen a la mano. La relación entre propiedades fundamentales, ecuación (6.8), proporciona una alternativa. Para un proceso isentrópico,

$$dH = V\,dP \qquad (S \text{ constante})$$

Al combinar esta expresión con la ecuación (7.34), se tiene que

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP$$

La hipótesis usual para los líquidos (en condiciones muy lejanas del punto crítico) es que ***Ves*** independiente de ***P.*** Entonces, después de integrar,

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = V(P_2 - P_1) \tag{7.43}$$

También tienen utilidad las siguientes ecuaciones del capítulo 6:

$$dH = C_P\,dT + V(1 - \beta T)dP \tag{6.27}$$

Y

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \beta V\,dP \tag{6.28}$$

donde la expansividad del volumen, β, está definida por la ecuación (3.2). Puesto que los cambios de temperatura en el fluido bombeado son muy pequeños y dado que las propiedades de los líquidos son insensibles a la presión (de nuevo en condiciones no cercanas al punto crítico), estas ecuaciones usualmente se integran suponiendo que ***Cp, Vy*** β son constantes, con valores iguales a los iniciales. En consecuencia, una buena aproximación es

$$\text{AH} = C_P \Delta T + \text{V}(1 - \beta T)\Delta P \tag{7.44}$$

Y

$$\text{AS} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - \beta V\,\Delta P \tag{7.45}$$

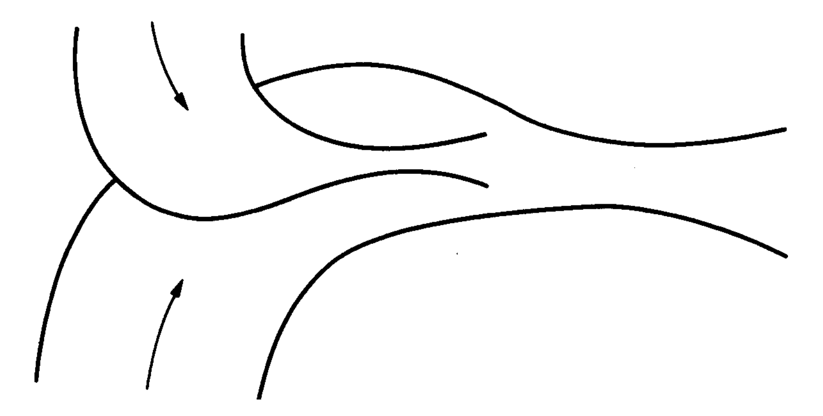


Figura 7.10: Eyector de una sola etapa.

Ejemplo 7.14 Auna bomba adiabática entra agua a 45°C y 10 kPa, y se descarga con una presión de 8 600 kPa. Suponga que la eficiencia de la bomba es 0.75. Calcule el trabajo de la bomba, el cambio de temperatura del aguay el cambio de entropía del agua.

SOLUCIÓN Se tienen disponibles las siguientes propiedades para el agua líquida saturada a 45°C (318.15 K):

$$V = 1010 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$\beta = 425 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$C_P = 4.178 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Por la ecuación (7.43),

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = (1\ 010)(8\ 600 - 10) = 8.676 \times 10" \text{ kPa cm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Puesto que 1 kJ = 10^6 kPa cm^3,

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = 8.676 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por la ecuación (7.36),

$$\Delta H = \frac{(\Delta H)_s}{\eta} = \frac{8.676}{0.75} = 11.57 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Puesto que $W_s = AH,$

$$W_s = 11.57 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El cambio de temperatura del agua durante el bombeo se obtiene mediante la ecuación (7.44):

$$11.57 = 4.178\Delta T + 1\,010[1 - (425 \times 10^{-6})(318.15)]\,\frac{8\,590}{10^6}$$

La solución para AT es

$$\Delta T = 0.97\ \text{K} \quad \text{o} \quad 0.97°\text{C}$$

El cambio de entropía del agua está dado por la ecuación (7.45):

$$\Delta S = 4.178\ \ln\frac{319.12}{318.15} - (425 \times 10^{-6})(1\,010)\ \frac{8\,590}{10^6} = 0.0090\ \text{kJ kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Eyectores

Los eyectores retiran gases o vapores de un espacio evacuado y los comprimen para descargarlos a una presión mayor. Cuando se permite el mezclado de gases o vapores con el fluido impulsor, en general los eyectores tienen costos primarios y de mantenimiento más bajos que los de otros tipos de bombas de vacío. Tal como lo ilustra la figura 7.10, un eyector está formado por una tobera interna convergente-divergente, a través de la cual se alimenta el fluido impulsor (usualmente vapor de agua), y por una tobera externa más grande a través de la cual pasan tanto los gases o vapores extraídos y el fluido impulsor. El momento del fluido que sale a gran velocidad de la tobera se transfiere parcialmente a los gases o vapores extraídos y la velocidad de la mezcla es, por tanto, menor que la del fluido impulsor que abandona la tobera más pequeña. Esta nunca es mayor que la velocidad del sonido y, por tanto, la tobera más grande actúa como un *difusor* convergente/divergente en el que la presión aumenta y la velocidad disminuye, pasando por la velocidad del sonido en la garganta. Aunque se aplican las ecuaciones usuales de energías para las toberas, el proceso de mezclado es complejo y como consecuencia de esto el diseño del eyector es en gran medida empírico.

PROBLEMAS

7.1. Dos calderas, ambas trabajando a 200(psia), descargan cantidades iguales de vapor en la misma corriente principal. El vapor de la primera caldera está sobrecalentado a 420(°F), mientras que el de la segunda es húmedo con una calidad del 96 por ciento. Suponga que el mezclado es adiabático y que los cambios en las energías cinética y potencial son despreciables. ¿Cuál es la condición de equilibrio después del mezclado y cuál es el valor de $S_{G,\text{total}}$ por cada (lb_m) de vapor descargado?

7.2. Dos tanques no conductores de capacidad calorífica despreciable y de igual volumen contienen inicialmente cantidades iguales del mismo gas ideal, con las mismas condiciones de T y P. El tanque A descarga a la atmósfera a través de una turbina pequeña en la cual el gas se expande isentrópicamente; el tanque B descarga a la

atmósfera a través de una obstrucción porosa. Los dos dispositivos trabajan hasta que la descarga cesa.

a) Cuando la descarga cesa, ¿la temperatura del tanque *A* es menor, igual o mayor que la temperatura del tanque *B*?

b) Cuando las presiones en ambos tanques han descendido a la mitad de la presión inicial, la temperatura del gas que se descarga por la turbina ¿es menor, igual o mayor que la temperatura del gas que se descarga por la obstrucción porosa?

c) Durante el proceso de descarga; la temperatura del gas que deja la turbina ¿es menor, igual o mayor que la temperatura del gas que abandona al tanque *A* en el mismo instante?

d) Durante el proceso de descarga, la temperatura del gas que abandona la obstrucción porosa ¿es menor, igual o mayor que la temperatura del gas que sale del tanque ***B*** en el mismo instante?

e) Cuando la descarga cesa, la masa del gas que queda en el tanque *A* ¿es menor, igual o mayor que la masa del gas que queda en el tanque *B*?

7.3. Un tanque rígido con una capacidad de $80(\text{ft})^3$ contiene 4 $180(\text{lb}_\text{m})$ de agua líquida saturada a $430(^\circ\text{F})$. Esta cantidad de líquido casi llena el tanque, y el volumen que queda en él está ocupado por vapor saturado. Puesto que se desea un poco más de espacio para el vapor en el tanque, se abre la válvula que tiene éste en su parte superior, y el vapor saturado se ventea a la atmósfera hasta que la temperatura del tanque disminuye a $420(^\circ\text{F})$. Si no hay transferencia de calor al contenido del tanque, determine la masa de vapor venteada a la atmósfera.

7.4. Se almacena nitrógeno líquido en tanques de metal de 0.5 m^3, completamente aislados. Considere el proceso de llenado de un tanque evacuado, inicialmente a 295 K. El tanque está conectado a una línea que contiene nitrógeno líquido en su punto normal de ebullición, que es de 77.3 K, y a una presión de varios bar. Bajo esta condición, su entalpía es -120.8 kJ kg^{-1}. Cuando se abre la válvula de la línea, el nitrógeno que fluye primero hacia el tanque se evapora mientras se enfría el tanque. Si el tanque tiene una masa de 30 kg y la capacidad calorífica del metal es 0.43 $\text{kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, ¿qué masa de nitrógeno debe fluir hacia el tanque sólo para enfriarlo a una temperatura tal que el nitrógeno ***líquido*** comience a acumularse en el tanque? Suponga que el nitrógeno y el tanque siempre se encuentran a la misma temperatura. Las propiedades del vapor de nitrógeno saturado para varias temperaturas son:

T/K	P/bar	$V^v/\text{m}^3\text{ kg}^{-1}$	$H^v/\text{kJ kg}^{-1}$
80	1.396	0.1640	78.9
85	2.287	0.1017	82.3
90	3.600	0.06628	85.0
95	5.398	0.04487	86.8
100	7.775	0.03126	87.7
105	10.83	0.02223	87.4
110	14.67	0.01598	85.6

7.5. Un tanque con una capacidad de 50 m^3 contiene vapor de agua a 4 500 kPa y 400°C. El vapor se ventea del tanque a través de una válvula de alivio a la atmósfera hasta

que la presión del tanque cae a 3 500 kPa. Si el proceso de venteo es adiabático, estime la temperatura final del vapor dentro del tanque y la masa de vapor ventilada.

7.6. Un tanque con un volumen de 0.1 m^3 [3.53$(ft)^3$] contiene aire a 25°C [77(°F)] y 101.33 kPa [14.7(psia)]. El tanque está conectado a una línea de aire comprimido que alimenta aire a condiciones constantes de 45°C [113(°F)] y 1 500 kPa [217. 6(psia)]. Una de las válvulas de la línea se fractura de modo que el aire fluye lentamente hacia el tanque hasta que la presión en éste es igual a la de la línea. Si el proceso ocurre con lentitud suficiente para que la temperatura del tanque permanezca en 25°C [77(°F)], ¿cuánto calor se pierde del tanque? Suponga que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

7.7. Se emplea un pequeño compresor adiabático de aire para bombear aire hacia un tanque aislado que tiene una capacidad de 20 m^3 [706.3$(ft)^3$]. Al inicio, el tanque contiene aire a 25°C [77(°F)] y 101.33 kPa [1(atm)], que son exactamente las condiciones del aire que entra al compresor. El proceso de bombeo continúa hasta que la presión en el tanque alcanza 1 000 kPa [9.87(atm)]. Si el proceso es adiabático y la compresión isentrópica, ¿cuál es el trabajo de eje hecho por el compresor? Suponga que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

7.8. Un tanque con una capacidad de 4 m^3 contiene 1500 kg de agua líquida a 250°C en equilibrio con su vapor, el cual ocupa el resto del tanque. Se bombean 1 000 kg de agua a 50°C al tanque. ¿Cuánto calor debe añadirse durante este proceso para que la temperatura del tanque no cambie?

7.9. En una línea de alimentación se tiene gas a T y P constantes. La línea está conectada, a través de una válvula, a un tanque cerrado que contiene el mismo gas pero a una presión menor. La válvula se abre para permitir el flujo de gas hacia el tanque y luego se cierra otra vez.

a) Desarrolle una ecuación general que relacione n_1 y n_2, que son los moles (o masas) de gas en el tanque al inicio y fin del proceso, con las propiedades U_1 y U_2, que constituyen la energía interna del gas en el tanque al inicio y fin del proceso; H', la entalpía del gas en la línea de alimentación, con Q, el calor transferido al material en el tanque durante el proceso.

b) Reduzca la ecuación general a su forma más simple para el caso especial de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes.

c) Reduzca de nuevo la ecuación del inciso *b*) para el caso donde $n_1 = 0$.

d) Reduzca la ecuación del inciso c) para el caso en el que, además, Q = 0.

e) Considerando al nitrógeno como un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$, aplique la ecuación apropiada al caso en que fluye una alimentación estable de nitrógeno a 25°C y 3 bar hacia un tanque evacuado de 4 m^3 de volumen, y calcule los moles de nitrógeno que fluyen hacia el tanque para igualar las presiones para dos casos:

1. Si se supone que no fluye calor del gas hacia el tanque o a través de las paredes del tanque.
2. El tanque pesa 400 kg y está perfectamente aislado, tiene una temperatura inicial de 25°C, un calor específico de 0.46 kJ kg^{-1} K^{-1} y es calentado por el gas de modo que su temperatura siempre es igual a la del gas en cl tanque.

7.10. Desarrolle ecuaciones que puedan resolverse para dar la temperatura final del gas que queda en un tanque después de que éste ha sido sangrado desde una presión inicial P_1 hasta una final P_2. Las cantidades conocidas son la temperatura inicial, el volumen del tanque, la capacidad calorífica del gas, la capacidad calorífica total del tanque contenedor, P_1 y P_2. Suponga que la temperatura del tanque siempre es la del gas que queda en él, y que el tanque se encuentra perfectamente aislado.

7.11. Un tanque bien aislado con un volumen de 50 m^3 contiene inicialmente 16 000 kg de agua distribuidos entre las fases líquida y de vapor a 25°C. El tanque admite vapor saturado a 1 500 kPa hasta que su presión aumenta hasta 800 kPa. ¿Cuál es la masa de vapor que se añadió al tanque?

7.12. Un tanque evacuado y aislado con un volumen de 1.75 m^3 está conectado a una línea que contiene vapor de agua a 400 kPa y 240°C. El vapor fluye hacia el tanque hasta que la presión en éste alcanza 400 kPa. Si se supone que no hay flujo de calor del vapor hacia el tanque, dibuje gráficas que muestren la masa de vapor en el tanque y su temperatura como una función de la presión en el tanque.

7.13. Un tanque con un volumen de 2 m^3 inicialmente contiene una mezcla de vapor y agua líquida saturados a 3 000 kPa. De la masa total, 10 por ciento es vapor. Se purga del tanque agua líquida saturada a través de una válvula hasta que la masa total del tanque es un 40 por ciento de la masa total inicial. Si durante el proceso la temperatura del contenido del tanque se mantiene constante, ¿cuánto calor se transfiere?

7.14. Se forma un chorro de agua, a 85°C, que fluye con una rapidez de 5 kg s^{-1} mezclando agua a 24°C con vapor saturado a 400 kPa. Si la operación es adiabática, ¿con qué rapidez deben alimentarse el vapor y el agua al mezclador?

7.15. En un enfriador se rocía agua líquida a 3 100 kPa y 50°C sobre un flujo de vapor sobrecalentado a 3 000 kPa y 375°C, en una cantidad tal que del enfriador fluye un solo flujo de vapor saturado a 2 900 kPa con una rapidez de 15 kg s^{-1}. Si se supone que la operación es adiabática, ¿cuál es la rapidez de flujo de masa del agua? ¿Cuál es la $\dot{S}_{G,total}$ del proceso? ¿Cuál es la característica irreversible del proceso?

7.16. Se tiene un flujo de vapor sobrecalentado a 700 kPa y 280°C que fluye con una rapidez de 50 kg s^{-1}. El vapor se mezcla con agua líquida a 40°C para producir vapor a 700 kPa y 200°C. Si se supone que la operación es adiabática, ¿con qué rapidez debe alimentarse el agua al mezclador? ¿Cuál es la $\dot{S}_{G,total}$ del proceso? ¿Cuál es la característica irreversible del proceso?

7.17. Una corriente de aire a 12 bar y 900 K se mezcla con otra corriente de aire a 2 bar y 400 K que tiene una rapidez de flujo 2.5 veces mayor. Si este proceso se llevara a cabo de manera reversible y adiabática, ¿cuál sería la temperatura y presión de la corriente de aire resultante? Suponga que el aire es un gas ideal para el que $Cp = (7/2)R$.

7.18. Una corriente de gas nitrógeno caliente, a 750(°F) y presión atmosférica, fluye por una caldera de calor residual con una rapidez de $40(\mathrm{lb_m})(\mathrm{s})^{-1}$ y transfiere calor al agua de la caldera que se encuentra a l(atm). El agua se alimenta a la caldera como líquido saturado a l(atm), y deja la caldera como vapor sobrecalentado a l(atm) y 300(°F). Si el nitrógeno se enfría a 325(°F) y se pierde calor hacia los alrededores a razón de 60(Btu) por cada (Ib,) de vapor generado, ¿cuál es la rapidez con la que se genera el vapor? Si la temperatura de los alrededores es 70(°F), ¿cuál es la $\dot{S}_{G,total}$ del

proceso? Suponga que el nitrógeno se comporta como un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$.

7.19. Una corriente de gas nitrógeno a 400°C y presión atmosférica fluye hacia una caldera de calor residual con una rapidez de 20 kg s^{-1} y transfiere calor al agua hirviendo, la cual tiene una presión de 101.33 kPa. El agua que se alimenta a la caldera es líquido saturado a 101.33 kPa y sale como vapor sobrecalentado a 101.33 kPa y 150°C. Si el nitrógeno se enfría hasta 170°C y si se pierde calor hacia los alrededores a razón de 80 kJ por cada kilogramo de vapor generado, ¿con qué rapidez se genera el vapor? Si la temperatura de los alrededores es 25°C, ¿cuál es la $\dot{S}_{G,total}$ del proceso? Suponga que el nitrógeno se comporta como gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$.

7.20. Se expande aire adiabáticamente a través de una tobera a partir de una velocidad inicial despreciable hasta una velocidad final de 325 m s^{-1}. ¿Cuál es la caída de temperatura del aire si se supone que éste es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$?

7.21. Se tiene una corriente de vapor de agua que entra en una tobera a 800 kPa y 280°C con una velocidad despreciable y se descarga con una presión de 525 kPa. Si se supone que el vapor experimenta en la tobera una expansión isentrópica, ¿cuál es la velocidad de salida y el área de la sección transversal en la salida de la tobera para una rapidez de flujo de 0.75 kg s^{-1}?

7.22. Se tiene una corriente de vapor que entra en una tobera convergente a 800 kPa y 280°C con una velocidad despreciable. Si la expansión es isentrópica, ¿cuál es la presión mínima que puede alcanzarse en la tobera y cuál es el área de la sección transversal en la garganta de la tobera a esta presión para una rapidez de flujo de 0.75 kg s^{-1}?

7.23. Un gas entra en una tobera convergente, con una presión P_1 y una velocidad despreciable, se expande isentrópicamente y se descarga en una cámara con una presión P_2. Dibuje gráficas que muestren la velocidad en la garganta y la rapidez de flujo de masa como funciones de la relación de presiones P_2/P_1.

7.24. Para una tobera convergente/divergente con una velocidad de entrada despreciable en la cual la expansión es isentrópica, dibuje gráficas de la rapidez de flujo de masa $\dot{m}$, la velocidad u y el cociente de áreas A/A_1 contra el cociente de presiones P/P_1. En este caso, A es el área de la sección transversal de la tobera en el punto de ésta donde la presión es P. El subíndice 1 denota la entrada de la tobera.

7.25. Un gas ideal con capacidades caloríficas constantes entra a una tobera convergente/divergente con una velocidad despreciable. Si éste se expande isentrópicamente dentro de la tobera, demuestre que la velocidad en la garganta está dada por

$$u^2_{\text{garganta}} = \frac{\gamma R T_1}{M}\left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)$$

donde T_1 es la temperatura del gas que entra a la tobera, M es la masa molar y R es la constante molar de los gases.

7.26. Se expande vapor de manera isentrópica en una tobera convergente/divergente desde 1 400 kPa, con 325°C y velocidad despreciable como las condicioneslen la entrada de la tobera, hasta una presión de descarga de 140 kPa. El área de la sección transver-

sal en la garganta es 6 cm^2. Determine la rapidez con la que fluye la masa del vapor, así como el estado de éste en la salida de la tobera.

7.27. En una tobera se expande adiabáticamente vapor de agua a partir de las condiciones iniciales 130(psia), 420(°F) y una velocidad de $230(ft)(s)^{-1}$ hasta una presión de descarga de 35(psia), donde la velocidad del vapor es 2 $500(ft)(s)^{-1}$. ¿Cuál es el estado del vapor en la salida de la tobera y cuál es la $\dot{S}_{G,total}$ del proceso?

7.28. De una tobera adiabática se descarga aire a 15°C con una velocidad de 580 m s^{-1}. ¿Cuál es la temperatura en la entrada de la tobera si la velocidad de entrada es despreciable? Suponga que el aire se comporta como un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$.

7.29. Una turbina de vapor trabaja adiabáticamente con un nivel de potencia de 3 500 kW. El vapor entra a la turbina a 2 400 kPa y 500°C y sale de ella como vapor saturado a 20 kPa. ¿Cuál es la velocidad del vapor a través de la turbina y cuál la eficiencia de ésta?

7.30. Una turbina funciona adiabáticamente con vapor sobrecalentado que entra con una temperatura y presión, T_1 y P_1, respectivamente, y una rapidez de flujo de masa ti. La presión de salida es P_2 y la eficiencia de la turbina es η. Para uno de los siguientes conjuntos de condiciones de operación, determine la potencia de salida de la turbina, así como la entalpía y entropía del vapor de salida.

a) T_1 = 450°C, P_1 = 8 000 kPa, $\dot{m}$ = 80 kg s^{-1}, P_2 = 30 kPa, η = 0.80.

b) T_1 = 550°C, P_1 = 9 000 kPa, $\dot{m}$ = 90 kg s^{-1}, P_2 = 20 kPa, η = 0.77.

c) T_1 = 600°C, P_1 = 8 600 kPa, $\dot{m}$ = 70 kg s^{-1}, P_2 = 10 kPa, η = 0.82.

d) T_1 = 400°C, P_1 = 7 000 kPa, $\dot{m}$ = 65 kg s^{-1}, P_2 = 50 kPa, η = 0.75.

e) T_1 = 200°C, P_1 = 1400 kPa, $\dot{m}$ = 50 kg s^{-1}, P_2 = 200 kPa, η = 0.75.

f) T_1 = 900(°F), P_1 = 1 200(psia), $\dot{m}$ = $150(lb_m)(s)^{-1}$, P_2 = 2(psia), η = 0.80.

g) T_1 = 800(°F), P_1 = 1 000(psia), $\dot{m}$ = $100(lb_m)(s)^{-1}$, P_2 = 4(psia), η = 0.75.

7.31. La rapidez del vapor para una turbina de salida variable está controlada por una válvula de estrangulamiento en la línea de entrada. El vapor se alimenta a la válvula de estrangulamiento a 1 700 kPa y 225°C. Durante una prueba, la presión en la entrada de la turbina es 1 000 kPa, la del vapor de salida es 10 kPa con una calidad de 0.95, la rapidez de flujo del vapor es 0.5 kg s^{-1} y la potencia de salida de la turbina es 180 kW.

a) ¿Cuáles son las pérdidas de calor en la turbina?

b) ¿Cuál será la potencia de salida si el vapor alimentado a la válvula de estrangulamiento se expandiese isentrópicamente hasta la presión final?

7.32. Se comprime adiabáticamente vapor saturado a 125 kPa en un compresor centrífugo hasta alcanzar una presión de 700 kPa con un rapidez de 2.5 kg s^{-1}. La eficiencia del compresor es 78 por ciento. ¿Cuál es el requerimiento de potencia del compresor y qué valor tienen la entalpía y la entropía del vapor en su estado final?

7.33. La entrada a un expansor adiabático es dióxido de carbono gaseoso a 8 bar y 400°C. El gas se descarga a 1 bar. Si la eficiencia de la turbina es 0.75, ¿cuál es la tempera-

tura de descarga y cuál es el trabajo de salida por mol de CO_2? Suponga que bajo estas condiciones el CO_2 se comporta como un gas ideal.

7.34. Se expande isentrópicamente gas nitrógeno, inicialmente a 8.5 bar, hasta una presión de 1 bar y 150%. Si se supone que el nitrógeno es un gas ideal, calcule la temperatura inicial y el trabajo producido por mol de nitrógeno.

7.35. Los productos de la combustión de un quemador entran auna turbina de gas a 10 bar y 950°C y se descargan a 1.5 bar. La turbina funciona adiabáticamente con una eficiencia de 77 por ciento. Suponga que los productos de la combustión se comportan como una mezcla de gas ideal con una capacidad calorífica de 32 J mol^{-1} K^{-1} ¿Cuál es el trabajo de salida de la turbina por mol de gas y cuál es la temperatura de los gases que se descargan de la turbina?

7.36. Un expansor funciona adiabáticamente con nitrógeno. Las condiciones en la entrada son T_1 y P_1, con una rapidez de flujo molar $\dot{n}$. La presión de salida es P_2 y la eficiencia del expansor es η. Estime la potencia de salida del expansor y la temperatura de la corriente de salida para uno de los siguientes conjuntos de condiciones de operación.

a) $T_1 = 480°C, P_1 = 6$ bar, $\dot{n} = 200$ mol $s^{-1}, P_2 = 1$ bar, $\eta = 0.80$.

b) $T_1 = 400°C, P_1 = 5$ bar, $\dot{n} = 150$ mol $s^{-1}, P_2 = 1$ bar, $\eta = 0.75$.

c) $T_1 = 500°C, P_1 = 7$ bar, $\dot{n} = 175$ mol $s^{-1}, P_2 = 1$ bar, $\eta = 0.78$.

d) $T_1 = 450°C, P_1 = 8$ bar, $\dot{n} = 100$ mol $s^{-1}, P_2 = 2$ bar, $\eta = 0.85$.

e) $T_1 = 900(°F)$, $P_1 = 95$(psia), $\dot{n} = 0.5$(lb mol)(s)$^{-1}$, $P_2 = 15$(psia), $\eta = 0.80$.

7.37. Un compresor funciona adiabáticamente con aire cuyas condiciones de entrada son T_1 y P_1, con una rapidez de flujo molar $\dot{n}$. La presión de descarga es P_2 y la eficiencia del compresor es η. Estime el requerimiento de potencia del compresor y la temperatura de la corriente de descarga para uno de los siguientes conjuntos de condiciones de operación.

a) $T_1 = 25°C$, $P_1 = 101.33$ kPa, $\dot{n} = 100$ mol s^{-1}, $P_2 = 375$ kPa, $\eta = 0.75$.

b) $T_1 = 80°C$, $P_1 = 375$ kPa, $\dot{n} = 100$ mol s^{-1}, $P_2 = 1000$ kPa, $\eta = 0.70$.

c) $T_1 = 30°C$, $P_1 = 100$ kPa, $\dot{n} = 150$ mol s^{-1}, $P_2 = 500$ kPa, $\eta = 0.80$.

d) $T_1 = 100°C$, $P_1 = 500$ kPa, $\dot{n} = 50$ mol s^{-1}, $P_2 = 1300$ kPa, $\eta = 0.75$.

e) $T_1 = 80(°F)$, $P_1 = 14.7$(psia), $\dot{n} = 0.5$(lb mol)(s)$^{-1}$, $P_2 = 55$(psia), $\eta = 0.75$.

f) $T_1 = 150(°F)$, $P_1 = 55$(psia), $\dot{n} = 0.5$(lb mol)(s)$^{-1}$, $P_2 = 135$(psia), $\eta = 0.70$.

7.38. En una turbina se expande adiabáticamente isobutano desde 5 000 kPa y 250°C hasta 500 kPa, con una rapidez de 0.7 kg mol s^{-1}. Si la eficiencia de la turbina es 0.80, ¿cuál es la potencia de salida de la turbina y cuál la temperatura del isobutano que sale de la turbina?

7.39. Se comprime gas amoniaco, desde 21°C y 200 kPa hasta 1 000 kPa, en un compresor adiabático con una eficiencia de 0.82. Estime la temperatura final, el trabajo requerido y el cambio de entropía del amoniaco.

7.40. Se comprime adiabáticamente propileno desde 11.5 bar y 30°C hasta 18 bar, a una rapidez de 1 kg mol s^{-1}. Si la eficiencia del compresor es 0.8, ¿cuál debe ser el requerimiento de potencia del compresor y cuál es la temperatura de descarga del propileno?

7.41. Se comprime adiabáticamente metano en la estación de bombeo de una tubería desde 3 500 kPa y 35°C hasta 5 500 kPa, a una rapidez de 1.5 kg mol s^{-1}. Si la eficiencia del compresor es 0.78, ¿cuál debe ser el requerimiento de potencia del compresor y cuál es la temperatura de descarga del metano?

7.42. Una bomba funciona adiabáticamente con agua líquida. Las condiciones de entrada son T_1, P_1 y una rapidez de flujo de masa $\dot{m}$. La presión de descarga es P_2 y la eficiencia de la bomba es η. Para uno de los siguientes conjuntos de condiciones de operación, determine la potencia de la bomba y la temperatura del agua descargada por ésta.

a) T_1 = 25°C, P_1 = 100 kPa, $\dot{m}$ = 20 kg s^{-1}, P_2 = 2 000 kPa, η = 0.75, β = 257.2 x 10^{-6} K^{-1}.

b) T_1 = 90°C, P_1 = 200 kPa, $\dot{m}$ = 30 kg s^{-1}, P_2 = 5 000 kPa, η = 0.70, β = 696.2 x 10^{-6} K^{-1}.

c) T_1 = 60°C, P_1 = 20 kPa, $\dot{m}$ = 15 kg s^{-1}, P_2 = 5 000 kPa, η = 0.75, β = 523.1 x 10^{-6} K^{-1}.

d) T_1 = 70(°F), P_1 = 1(atm), $\dot{m}$ = 50$(\text{lb}_m)(\text{s})^{-1}$, P_2 = 20(atm), η = 0.70, β = 217.3 × 10^{-6} K^{-1}.

e) T_1 = 200(°F), P_1 = 15(psia), $\dot{m}$ = 80$(\text{lb}_m)(\text{s})^{-1}$, P_2 = 1 500(psia), η = 0.75, β = 714.3 x 10^{-6} K^{-1}.

CAPÍTULO 8

PRODUCCIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DE CALOR

Con excepción de la energía nuclear, el Sol es la fuente de toda la energía mecánica utilizada por el hombre. La proporción total a la cual la energía proveniente del Sol llega a la Tierra es impresionante, pero la proporción a la cual cae sobre un metro cuadrado de superficie es pequeña. La dificultad radica en concentrar la energía recogida sobre una gran área de modo que su utilización sea práctica en la producción de algún trabajo; la investigación en este campo continúa. Aunque no se utiliza ampliamente para la generación de energía a gran escala, la radiación solar encuentra aplicación para el calentamiento directo del agua, para la generación de temperaturas elevadas en aplicaciones metalúrgicas (hornos solares) y para la evaporación del agua en la producción de sal.

La energía cinética asociada con el movimiento de masas de aire se ha utilizado en cierto grado para la producción de trabajo (molinos de viento), en especial en las zonas rurales. Son problemas dentro de este campo las variaciones e incertidumbres en la velocidad del viento, y la necesidad de equipo de gran tamaño para producir cantidades significativas de trabajo.

Se puede concebir que la energía potencial de las mareas pueda ser explotada. Se han hecho intentos en esta dirección a gran escala en partes del mundo en donde las mareas son especialmente altas. Sin embargo, la producción total de energía proveniente de esta fuente parece no ser significativa en comparación con la demanda mundial.

Con mucho, las fuentes más importantes de energía son la energía química (molecular) de los combustibles y la energía nuclear. Una generación significativa de energía también resulta por la conversión de la energía potencial del agua en trabajo, un proceso que en principio se puede realizar con una eficiencia del 100 por ciento. Por otro lado, todos los métodos usados hasta hoy en la producción y utilización a gran escala de la energía molecular o nuclear se basan en el desprendimiento de calor y en la conversión posterior de parte del calor en trabajo utiliza-

ble. A pesar de las mejoras en el diseño de equipo, la eficiencia de la conversión es relativamente baja (son poco comunes valores superiores al 35 por ciento), una consecuencia de la segunda ley. Cuando es posible convertir la energía de los combustibles en trabajo sin la generación intermedia de calor, se mejora considerablemente la eficiencia de conversión. El dispositivo usual para la conversión directa de energía química en energía eléctrica es la celda electrolítica. Se han hecho progresos en el desarrollo de celdas que operan con hidrógeno y combustibles carbónicos, por ejemplo el gas natural o el carbón bituminoso. Tales ***celdas de combustible*** ya están en uso para un suministro modesto de los requerimientos de energía con fines especiales. La eficiencia de estas celdas va del 55 al 85 por ciento, aproximadamente el doble del valor obtenido mediante el proceso convencional de convertir primero la energía química en calor.

En una planta convencional de energía, la energía molecular del combustible se libera por un proceso de combustión. La función del dispositivo de producción de trabajo consiste en convertir parte del calor de combustión en energía mecánica. En una planta de energía nuclear, el proceso de fisión o de fusión libera la energía del núcleo del átomo como calor, y entonces este calor es convertido parcialmente en trabajo. Así, el análisis termodinámico de las máquinas térmicas, como se presenta en este capítulo, se aplica igualmente bien a las plantas de energía convencionales (combustibles fósiles) y a las nucleares.

La planta de energía de vapor es una máquina térmica a gran escala en la cual el fluido de trabajo (H_2O) se encuentra fluyendo continuamente, en estado uniforme, sucesivamente a través de una bomba, una caldera, una turbina y un condensador en un proceso cíclico. El fluido de trabajo está separado de la fuente de calor y el calor es transferido a través de los límites físicos. En una planta de combustión de carbón, los gases de combustión están separados del vapor por las paredes de la tubería de la caldera.

La máquina de combustión ***interna*** es otra forma de máquina térmica, en donde se logran temperaturas elevadas por medio de la conversión directa de la energía química de un combustible en energía interna dentro del dispositivo productor de trabajo. Ejemplos de este tipo son el motor de Otto y la turbina de gas.[1]

Para ilustrar el cálculo de las eficiencias térmicas, se analizarán en este capítulo varios ciclos de máquinas térmicas comunes.

8.1 La planta de energía de vapor

El ciclo de la máquina de Carnot, descrito en el capítulo 5, opera reversiblemente y consiste en dos etapas isotérmicas conectadas mediante dos etapas adiabáticas. En la etapa isotérmica a temperatura más elevada, T_H, el calor $|Q_H|$ es absorbido por el fluido de trabajo de la máquina, mientras que en la etapa isotérmica a temperatura más baja, T_C, el calor $|Q_C|$ es desechado por el fluido. El trabajo produ-

[1]Los detalles de las plantas de energía de vapor y de las máquinas de combustión interna se pueden encontrar en E. B. Woodruff, H. B. Lammers y T. S. Lammers, *Steam Plant Operation*, 6a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1992; y C. F. Taylor, *The Internal Combustion Engine in Theory and Practice: Thermodynamics, Fluid Flow, Performance*, MIT Press, Boston, 1984.

cido es $|W| = |Q_H| - |Q_C|$, y la eficiencia térmica de la máquina de Carnot [ecuación (5.8)] es

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Claramente, η aumenta a medida que se incrementa T_H y decrece T_C. Aunque las eficiencias de las máquinas térmicas prácticas son disminuidas por las irreversibilidades, también es verdad que sus eficiencias se incrementan cuando aumenta la temperatura promedio a la cual el calor es absorbido y cuando disminuye la temperatura promedio a la cual el calor es expulsado.

En la figura 8.1 se muestra un proceso de flujo continuo en estado estable simple, en el cual el vapor que es generado en una caldera se expande en una turbina adiabática para producir trabajo. La descarga de la corriente de la turbina pasa a un condensador, del cual es bombeada adiabáticamente de regreso a la caldera. La energía producida por la turbina es mucho mayor que la requerida por la bomba, y el egreso neto de energía es igual a la diferencia entre la velocidad de ingreso de calor en la caldera $|\dot{Q}_H|$ y la velocidad de expulsión de calor en el condensador $|\dot{Q}_C|$.

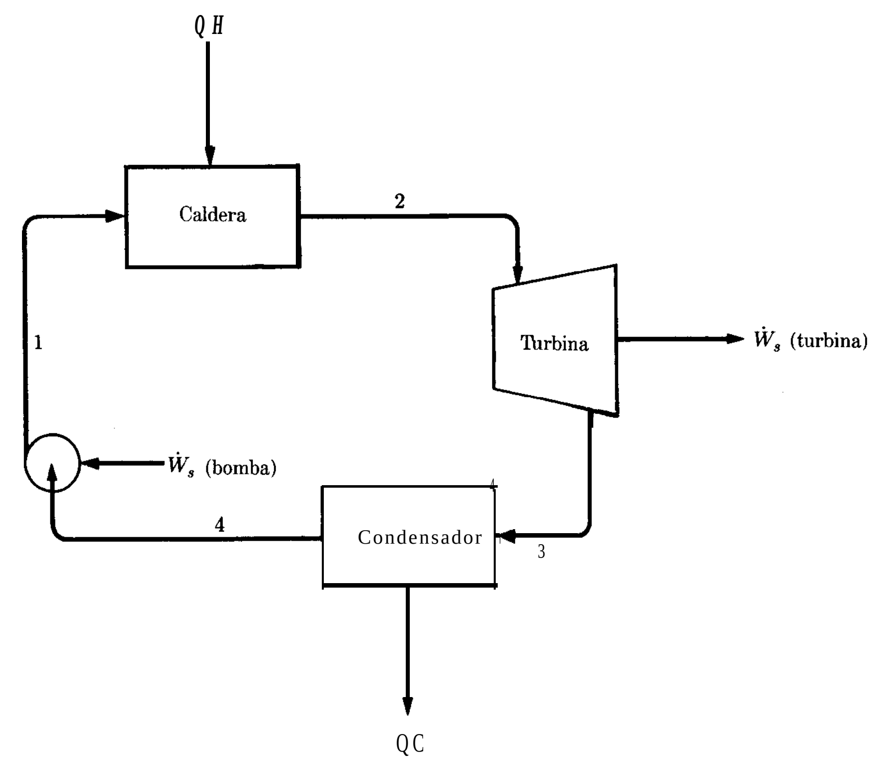


Figura 8.1: Planta de energía de vapor simple.

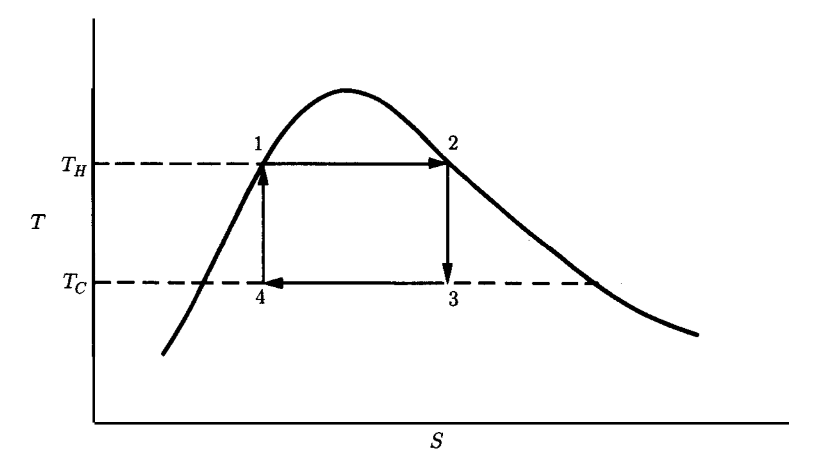


Figura 8.2: Ciclo de Carnot en un diagrama ***TS.***

Los cambios de propiedades del fluido a medida que fluye a través de las piezas individuales del equipo se pueden mostrar como líneas en un diagrama ***TS,*** como se ilustra en la figura 8.2. La secuencia de líneas representa un ciclo. Además, el ciclo particular que se muestra es un ciclo de *Carnot*. En esta idealización, la etapa 1 → 2 es la absorción isotérmica de calor a T_H, y se representa por una línea horizontal en el diagrama ***TS.*** Este proceso de vaporización también se efectúa a presión constante y produce una corriente de vapor saturado a partir de agua líquida saturada. La etapa 2 → 3 es una expansión adiabática, reversible, de vapor saturado hasta una presión a la cual $T^{sat} = T_C$. Este proceso de expansión isentrópica está representado por una línea vertical en el diagrama ***TS*** y produce un vapor húmedo. La etapa 3 → 4 es el desprendimiento isotérmico de calor a la temperatura T_C, y está representado por una línea horizontal en el diagrama ***TS; es*** un proceso de condensación, pero es incompleto. La etapa 4 → 1 lleva el ciclo de nuevo a su origen, produciendo agua líquida saturada en el punto 1; es un proceso de compresión isentrópica representado por una línea vertical en el diagrama ***TS.***

La eficiencia térmica de este ciclo es la de la máquina de Carnot, dada por la ecuación (5.8). Como ciclo reversible, puede servir como estándar de comparación para las plantas verdaderas de energía de vapor. No obstante, existen severas dificultades prácticas en la operación del equipo que pretende realizar las etapas 2 → 3 y 4 → 1. Las turbinas que reciben el vapor saturado producen una emisión con alto contenido líquido, lo cual causa graves problemas de corrosión.[2] Aún más difícil es el diseño de una bomba que recibe una mezcla de líquido y vapor (punto 4) y descarga un líquido saturado (punto 1). Por estas razones, un modelo de ciclo alternativo se toma como estándar, al menos para las plantas de energía que queman combustibles fósiles; éste se llama ciclo ***de Rankine***, y difiere del ciclo de la figura 8.2 en dos aspectos principales. Primero, la etapa de calentamiento 1 → 2

[2]A pesar de esto, las plantas de energía nuclear del presente generan vapor saturado y operan con turbinas diseñadas para expulsar líquido en varias etapas de expansión.

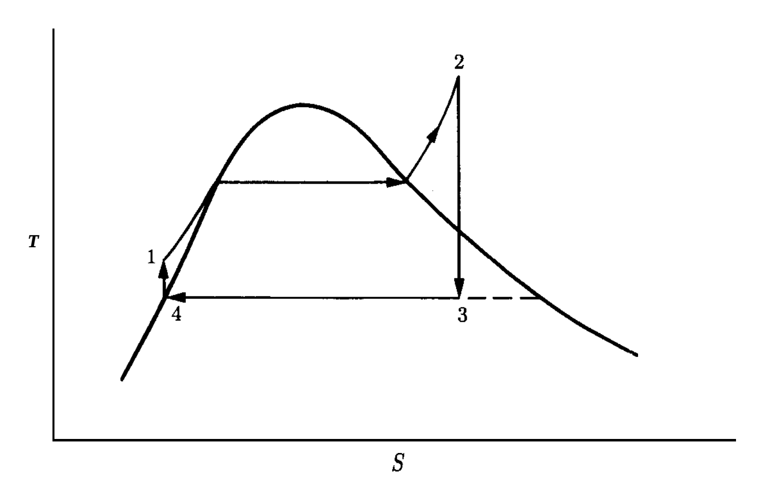


Figura 8.3: Ciclo de Rankine.

se lleva a cabo más allá de la vaporización para producir vapor sobrecalentado y, segundo, la etapa de enfriamiento 3 → 4 lleva a cabo una condensación completa, produciendo líquido saturado para ser bombeado a la caldera. Por consiguiente, el ciclo de Rankine consiste en las cuatro etapas mostradas por la figura 8.3 y descritas a continuación:

1 → 2 Un proceso de calentamiento a presión constante en una caldera. La etapa queda a lo largo de una isobara (la presión de la caldera), y consiste en tres secciones: calentamiento de agua líquida subenfriada hasta su temperatura de saturación, vaporización a temperatura y presión constantes y sobrecalentamiento del vapor a una temperatura definidamente superior a su temperatura de saturación.

2 → 3 Expansión (isentrópica) reversible y adiabática de vapor en una turbina hasta la presión del condensador. La etapa cruza normalmente la curva de saturación, produciendo una descarga húmeda. Sin embargo, el sobrecalentamiento logrado en la etapa 1 → 2 corre la línea vertical suficientemente lejos a la derecha en la figura 8.3 como para que el contenido en humedad no sea demasiado grande.

3 → 4 Un proceso a presión y a temperatura constantes en un condensador para producir líquido saturado en el punto 4.

4 → 1 Bombeo (isentrópico) reversible y adiabático del líquido saturado a la presión de la caldera, produciendo líquido subenfriado. La línea vertical (cuya longitud está exagerada en la figura 8.3) es muy corta, debido a que el aumento de temperatura asociado con la compresión de un líquido es pequeño.

Las plantas de energía se pueden construir para que operen en un ciclo que parte del ciclo de Rankine solamente debido a las irreversibilidades de las etapas

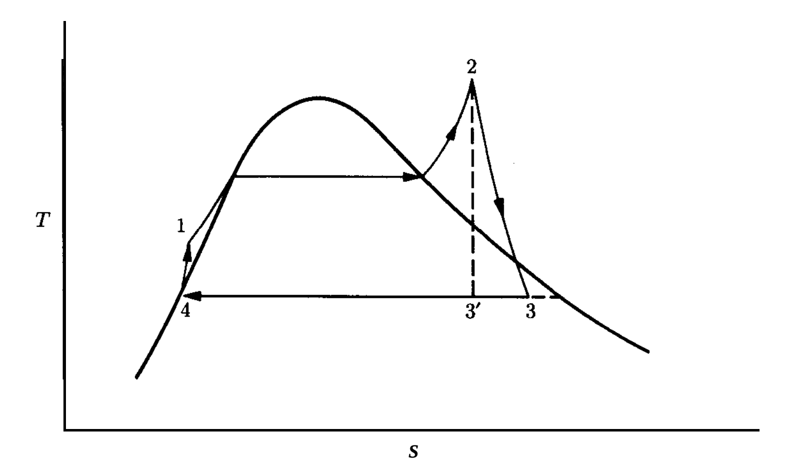


Figura 8.4: Ciclo práctico simple de energía.

que producen trabajo y que requieren trabajo. En la figura 8.4 se muestran los efectos de estas irreversibilidades en las etapas 2 → 3 y 4 → 1. Las líneas ya no son verticales, sino que tienden a ser en la dirección de la entropía creciente. Normalmente, la descarga de la turbina es aún húmeda, pero mientras el contenido en humedad sea menor de aproximadamente el 10 por ciento, los problemas de corrosión no son serios. Puede presentarse un ligero enfriamiento del condensado en el condensador, pero el efecto carece de consecuencias.

La caldera sirve para transferir calor de un combustible que se quema hacia el ciclo, y el condensador transfiere el calor del ciclo hacia el ambiente. Si se desprecian los cambios en las energías cinética y potencial, se reducen las relaciones de energía, ecuaciones (7.16) y (7.17)) en cualquier caso a

$$\dot{Q} = \dot{m}\Delta H \tag{8.1}$$

Y

$$Q = \Delta H \tag{8.2}$$

Los cálculos de la turbina y la bomba se tratan con detalle en el capítulo 7.

Ejemplo 8.1 El vapor generado en una planta de energía a una presión de 8 600 kPa y a una temperatura de 500°C se alimenta a una turbina. La descarga de la turbina entra al condensador a 10 kPa, en donde es condensada a líquido saturado, que bombea entonces a la caldera.

a) Determínese la eficiencia térmica de un ciclo de Rankine que opera en estas condiciones.
b) Determínese la eficiencia térmica de un ciclo práctico que opera en estas condiciones si la eficiencia de la turbina y la eficiencia de la bomba son ambas de 0.75.

c) Si la producción del ciclo de energía de la parte *b*) es 80 000 kW, ¿cuál es la velocidad del vapor y cuáles son las velocidades de transferencia de calor en la caldera y en el condensador?

SOLUCIÓN *a*) La turbina opera bajo las mismas condiciones que la turbina del ejemplo 7.10, en donde se encuentra que

$$(\Delta H)_S = -1\ 274.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Así

$$W_s \text{ (isentrópico)} = (\Delta H)_S = -1\ 274 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Además, la entalpía al final de la expansión isentrópica (H'_2 en el ejemplo 7.10) es

$$H'_3 = 2\ 117.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La entalpía del líquido saturado a 10 kPa (y $t^{sat} = 45.83°C$) es

$$H_4 = 191.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Así, por la ecuación (8.2) aplicada al condensador,

$$Q(\text{condensador}) = H_4 - H'_3 = 191.8 - 2\ 117.4 = -1\ 925.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

en donde el signo menos significa que el calor fluye hacia fuera del sistema.

La bomba opera prácticamente bajo las condiciones de la bomba del ejemplo 7.14, en donde

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = 8.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Así,

$$H_1 = H_4 + (\Delta H)_S = 191.8 + 8.7 = 200.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La entalpía del vapor sobrecalentado a 8 600 kPa y 500°C es

$$H_2 = 3\ 391.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por la ecuación (8.2) aplicada a la caldera

$$Q(\text{caldera}) = H_2 - H_1 = 3\ 391.6 - 200.5 = 3\ 191.1 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El trabajo neto del ciclo de Rankine es la suma del trabajo de la turbina y el trabajo de la bomba:

$$W_s(\text{Rankine}) = -1\ 274.2 + 8.7 = -1\ 265.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Este resultado desde luego también es dado por

$$W_s(\text{Rankine}) = -Q(\text{caldera}) - Q(\text{condensador})$$

$$= -3\,191.1 + 1\,925.6 = -1\,265.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La eficiencia térmica del ciclo es

$$\eta = \frac{|W_s(\text{Rankine})|}{Q(\text{caldera})} = \frac{1\,265.5}{3\,191.1} = 0.3966$$

b) Si la eficiencia de la turbina es 0.75, entonces del ejemplo 7.10 se tiene que

$$W_s(\text{turbina}) = \Delta H = -955.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Y

$$H_3 = H_2 + \Delta H = 3\,391.6 - 955.6 = 2\,436.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Para el condensador,

$$Q(\text{condensador}) = H_4 - H_3 = 191.8 - 2\,436.0 = -2\,244.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por el ejemplo 7.14, para la bomba,

$$W_s(\text{bomba}) = \Delta H = 11.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por consiguiente, el trabajo neto de ciclo es

$$\dot{W}_s(\text{neto}) = -955.6 + 11.6 = -944.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Y

$$H_1 = H_4 + \Delta H = 191.8 + 11.6 = 203.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Entonces

$$Q(\text{caldera}) = H_2 - H_1 = 3\,391.6 - 203.4 = 3\,188.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Así, la eficiencia térmica del ciclo es

$$\eta = \frac{|W_s(\text{neto})|}{Q(\text{caldera})} = \frac{944.0}{3\,188.2} = 0.2961$$

lo cual se puede comparar con el resultado de la parte *a*).

c) Para una producción de potencia de 80 000 kW, se tiene

$$\dot{W}_s(\text{neto}) = \dot{m} W_s(\text{neto})$$

0

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s(\text{neto})}{W_s(\text{neto})} = \frac{-80\,000 \text{ kJ s}^{-1}}{-944.0 \text{ kJ kg}^{-1}} = 84.75 \text{ kg s}^{-1}$$

Entonces, por la ecuación (8.1) ,

$$\dot{Q}(\text{caldera}) = (84.75)(3\ 188.2) = 270.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

y

$$\dot{Q}(\text{condensador}) = (84.75)(-2\ 244.2) = -190.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

Nótese que

$$\dot{Q}\ (\text{caldera}) + \dot{Q}\ (\text{condensador}) = -\dot{W}_s\ (\text{neto})$$

La eficiencia térmica de un ciclo de energía de vapor se incrementa cuando se elevan la presión y, por tanto, la temperatura de vaporización de la caldera. Otro factor de aumento es el sobrecalentamiento en la caldera. Así, presiones y temperaturas elevadas en la caldera favorecen las altas eficiencias. No obstante, estas mismas condiciones incrementan la inversión de capital en la planta, porque requieren tanto construcción más pesada como materiales de construcción más caros. Además, estos costos se elevan aún más rápidamente a medida que se impongan condiciones más severas. Así, en la práctica las plantas de energía raramente operan a presiones muy superiores a 10 000 kPa y a temperaturas por arriba de 600°C. La eficiencia térmica de una planta de energía aumenta a medida que la presión y, por tanto, la temperatura en el condensador se reducen. Sin embargo, la temperatura de condensación debe ser superior a la temperatura del medio de enfriamiento, que usualmente es agua, y esto está controlado por las condiciones locales de clima y de geografía. Las plantas de energía operan universalmente con la presión del condensador tan baja como sea práctico.

Las plantas de energía más modernas operan con una modificación del ciclo de Rankine que incorpora calentadores del agua de alimentación. El agua proveniente del condensador, en lugar de ser bombeada directamente de regreso a la caldera, primero se calienta por vapor extraído de la turbina. Esto se hace normalmente en diferentes etapas, con vapor tomado de la turbina a varios estados intermedios de expansión. En la figura 8.5 se muestra una disposición con cuatro calentadores del agua de alimentación. Las condiciones de operación indicadas en esta figura y descritas en los párrafos siguientes son típicas y son la base para los cálculos ilustrativos del ejemplo 8.2

Las condiciones de generación de vapor en la caldera son las mismas que en el ejemplo 8.1: 8 600 kPa y 500°C. La presión de la descarga de la turbina, 10 kPa, también es la misma. La temperatura de saturación del vapor de salida es, por consiguiente, 45.83%. Permitiendo un ligero enfriamiento del condensado, se fija la temperatura del agua líquida del condensador a 45°C. La bomba del agua de alimentación que opera bajo exactamente las mismas condiciones que la bomba del ejemplo 7.14, causa un aumento de temperatura de aproximadamente 1°C, haciendo que la temperatura del agua de alimentación que entra a la serie de calentadores sea igual a 46°C.

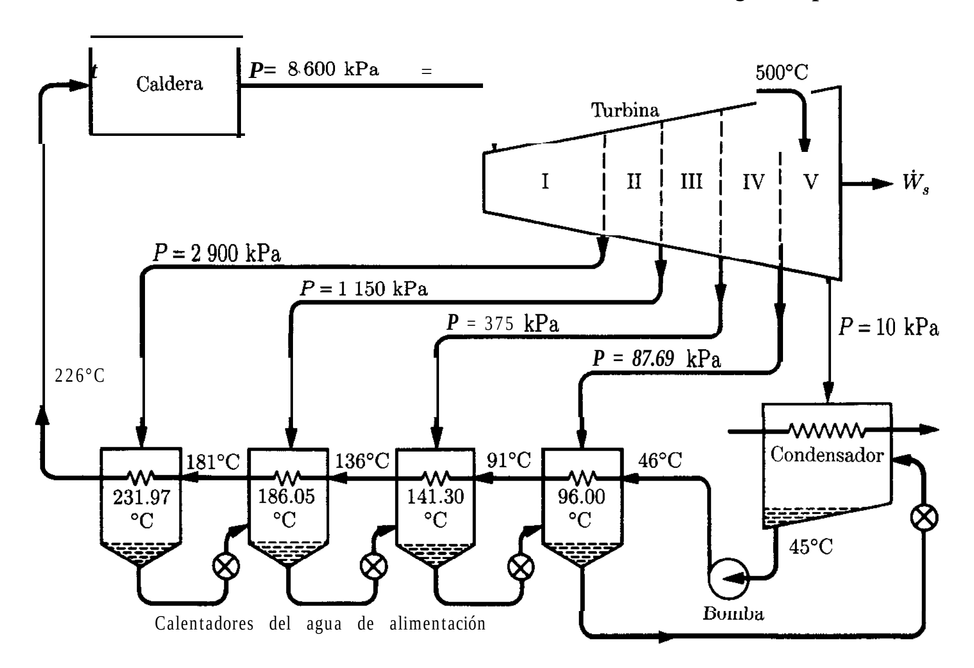


Figura 8.5: Planta de energía de vapor con calentamiento del agua de alimentación.

La temperatura de saturación del vapor a la presión de la caldera de 8 600 kPa es 300.06°C, y la temperatura a la cual se puede elevar el agua de alimentación en los calentadores es ciertamente menor. Esta temperatura es un diseño variable, la cual es fijada finalmente por consideraciones económicas. No obstante, se debe escoger un valor antes de que pueda hacerse cualquier cálculo termodinámico. Por lo tanto, se ha especificado arbitrariamente la temperatura de 226°C para la corriente de agua de alimentación que entra a la caldera. También se ha especificado que cada uno de los cuatro calentadores del agua de alimentación alcancen el mismo incremento de temperatura. Así, el aumento total de temperatura de 226 − 46 = 180°C se divide entre cuatro incrementos de 45°C. Ello establece todas las temperaturas intermedias del agua de alimentación a los valores mostrados en la figura 8.5.

El vapor suministrado a un calentador del agua de alimentación debe estar a una presión suficientemente elevada para que su temperatura de saturación sea más alta que la temperatura de la corriente del agua de alimentación que sale del calentador. Se ha presupuesto aquí una diferencia mínima de temperatura para la transferencia de calor de no menos de 5°C, y se han escogido las presiones del vapor extraído de tal manera que los valores de T^{sat} mostrados en cada calentador del agua de alimentación sean al menos 5°C mayores que la temperatura de salida de la corriente de agua de alimentación. El condensador de cada calentador del agua de alimentación se lanza a través de una válvula de estrangulamiento al calentador que tiene la siguiente presión más baja, y el condensado que se recolecta en el calentador final de la serie se lanza dentro del condensador. Así, todo el con-

densado regresa del condensador a la caldera por la vía de los calentadores del agua de alimentación.

El propósito de calentar de esta forma el agua de alimentación es elevar la temperatura promedio a la cual el calor se añade a la caldera. Esto eleva la eficiencia térmica de la planta, la cual se dice que opera bajo un ciclo ***de* regeneración.**

Ejemplo 8.2 Determínese la eficiencia térmica de la planta de energía mostrada en la figura 8.5, suponiendo que las eficiencias de la turbina y la bomba son de 0.75. Si la producción de energía es 80 000 kW, ¿cuál es la velocidad del vapor de la caldera y las de transferencia de calor en la caldera y en el condensador?

SOLUCIÓN Los cálculos iniciales se hacen sobre la base de 1 kg de vapor que entra a la turbina proveniente de la caldera. La turbina está dividida en cinco secciones, como se indica en la figura 8.5. Debido a que el vapor es extraído al final de cada sección, la velocidad de flujo en la turbina decrece de una sección a la siguiente. Las cantidades de vapor extraídas desde las primeras cuatro secciones se determinan por balances de energía.

Para ello, se necesita la entalpía de las corrientes de agua de alimentación comprimida. El efecto de la presión a temperatura constante sobre un líquido está dado por la ecuación (7.44), escrita como

$$\text{AH} = V(1 - \beta T)\Delta P \qquad (T \text{ constante})$$

Para el agua líquida saturada a 226°C (499.15 K), en las tablas de vapor se encuentra:

$$P^{sat} = 2\ 598.2 \text{ kPa}$$

$$H = 971.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$V = 1201 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Además, a esta temperatura

$$\beta = 1.582 \text{ X } 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Así, para un cambio de presión que va desde la presión de saturación hasta 8 600 kPa,

$$\text{AH} = 1\ 201[1 - (1.528 \text{ x } 10^{-3})(499.15)]\frac{(8\ 600 - 2\ 598.2)}{10^6} = 1.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Y

$$H = H(\text{líq. sat.}) + \Delta H = 971.5 + 1.5 = 973.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Cálculos similares dan como resultado las entalpías del agua de alimentación a otras temperaturas. Todos los valores pertinentes se dan en la siguiente tabla.

t/°C	226	181	136	91	46
H/kJ kg^{-1} para agua a t y P = 8600 kPa	973.0	771.3	577.4	387.5	200.0

Considérese la primera sección de la turbina y el primer calentador del agua de alimentación, como se muestra en la figura 8.6. La. entalpía y la entropía del vapor que entra a la turbina se encuentran en las tablas para vapor sobrecalentado. La consideración de la expansión isentrópica del vapor en la sección 1 de la turbina a 2 900 kPa, lleva al resultado

$$(\Delta H)_S = -320.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Si se considera que la eficiencia de la turbina es independiente de la presión a la cual el vapor se expande, entonces la ecuación (7.35) da

$$\Delta H = \eta(\Delta H)_S = (0.75)(-320.5) = -240.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por la ecuación (7.33))

$$W_s(\text{I}) = \Delta H = -240.4 \text{ kJ}$$

Además, la entalpía del vapor descargado de esta sección de la turbina es

$$H = 3\,391.6 - 240.4 = 3\,151.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Un balance de energía del calentador del agua de alimentación requiere la aplicación de la ecuación (7.15). Despreciando los cambios de energía cinética y potencial, y notando que $\dot{Q} = -\dot{W}_s = 0$, se tiene

$$\Delta(\dot{m}H)_{\text{cf}} = 0$$

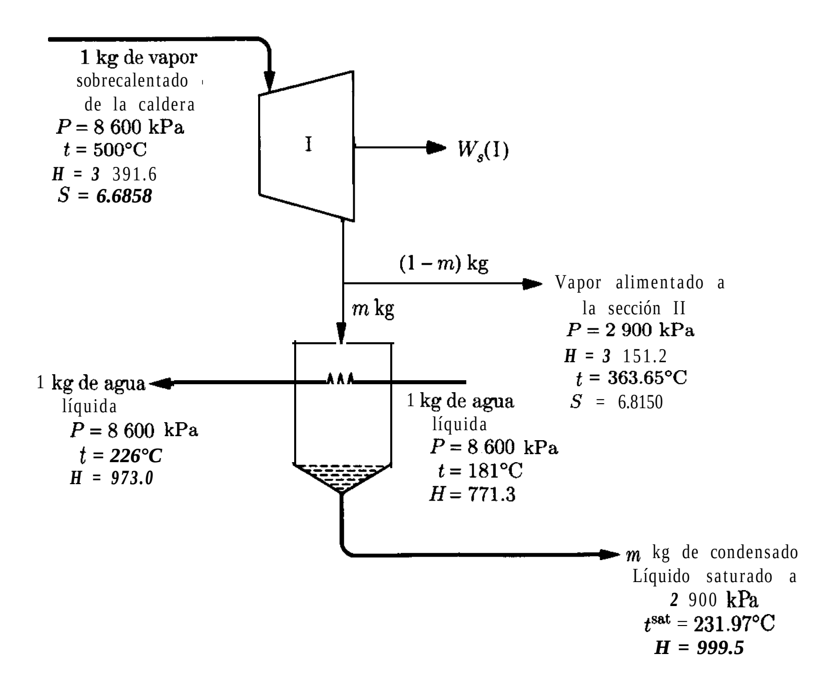


Figura 8.6: Sección 1 de la turbina y del primer calentador del agua de alimentación. Entalpía en kJ kg^{-1}; entropía en kJ kg^{-1} K^{-1}.

Esta ecuación da expresión matemática al requerimiento de que el cambio de entalpía total para el proceso sea cero. Así, sobre la base de 1 kg de vapor que entra a la turbina (véase la figura 8.6),

$$m(999.5 - 3\ 151.2) + (1)(973.0 - 771.3) = 0$$

de donde

$$m = 0.09374 \text{ kg} \qquad y \qquad 1 - m = 0.90626 \text{ kg}$$

Sobre la base de 1 kg de vapor que entra a la turbina, 1 - m es la masa de vapor que fluye dentro de la sección II de la turbina.

La sección II de la turbina y el segundo calentador del agua de alimentación se muestran en la figura 8.7. Al hacer los mismos cálculos que para la sección 1, se supone que cada kilogramo de vapor que deja la sección II se expande desde su estado a Za ***entrada*** de la turbina hasta la salida de la sección II con una eficiencia de 0.75, comparada con la expansión isentrópica. La entalpía del vapor que deja la sección II encontrada en esta forma, es

$$H = 2\ 987.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

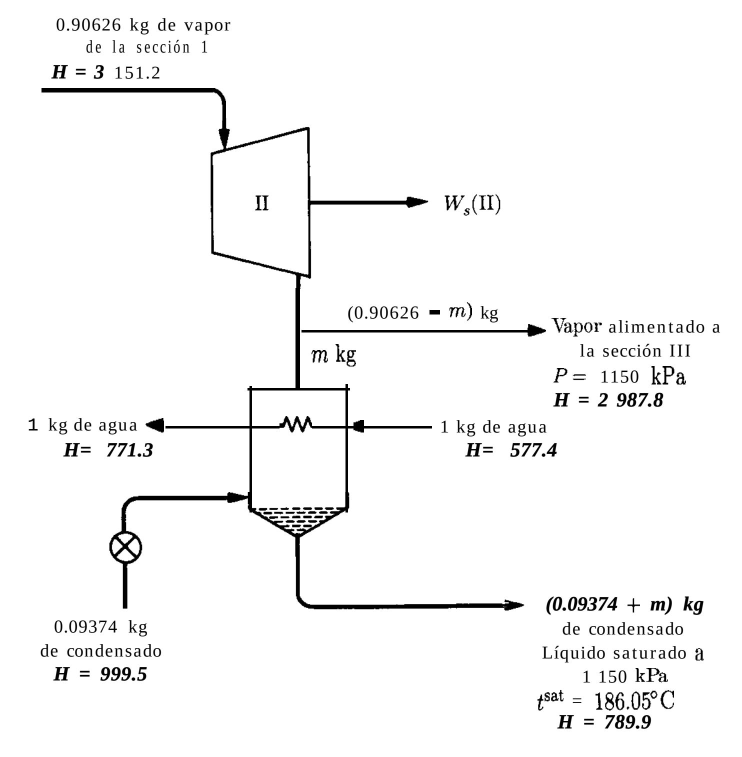


Figura 8.7: Sección II de la turbina y del segundo calentador del agua de alimentación. Entalpía en kJ kg^{-1}; entropía en kJ kg^{-1} K^{-1}.

Entonces, sobre la base de 1 kg de vapor que entra a la turbina,

$$W_s(\mathrm{II}) = (2\,987.8 - 3\,151.2)(0.90626) = -148.08 \text{ kJ}$$

Un balance de energía sobre el calentador del agua de alimentación (figura 8.7) da

$$(0.09374 + m)(789.9) - (0.09374)(999.5) - m(2\,987.8) + (1)(771.3 - 577.4) = 0$$

de donde

$$m = 0.07971 \text{ kg}$$

Nótese que el estrangulamiento del vapor condensado no cambia su entalpía.

Estos resultados y los de cálculos similares para las secciones restantes de la turbina se enlistan en la tabla siguiente:

	H/kJ kg^{-1} a la salida de la sección	W_s/kJ para la sección	t/°C a la salida de la sección	Estado	m/kg de vapor extraído
Sec. I	3 151.2	-240.40	363.65	vapor sobrecalentado	0.09374
Sec. II	2 987.8	-148.08	272.48	vapor sobrecalentado	0.07928
Sec. III	2 827.4	-132.65	183.84	vapor sobrecalentado	0.06993
Sec. IV	2 651.3	-133.32	96.00	vapor húmedo $x = 0.9919$	0.06257
Sec. V	2 435.9	-149.59	45.83	vapor húmedo $x = 0.9378$	

De estos resultados, se tiene

$$\sum W_s = -804.0 \text{ kJ} \qquad \text{y} \qquad \sum m = 0.3055 \text{ kg}$$

Así, por cada kilogramo de vapor que entra a la turbina, el trabajo producido es 804.0 kJ, y se extraen 0.3055 kg de vapor de la turbina por los calentadores del agua de alimentación. El trabajo requerido por la bomba es exactamente el trabajo calculado para la bomba en el ejemplo 7.14, esto es, 11.6 kJ. Por consiguiente, el trabajo neto del ciclo es

$$W_s(\text{neto}) = -804.0 + 11.6 = -792.4 \text{ kJ}$$

sobre la base de 1 kg de vapor generado en la caldera. Sobre la misma base, el calor añadido en la caldera es

$$Q(\text{caldera}) = \Delta H = 3\,391.6 - 973.0 = 2\,418.6 \text{ kJ}$$

Por consiguiente, la eficiencia térmica del ciclo es

$$\eta = \frac{|W_s(\text{neto})|}{Q(\text{caldera})} = \frac{792.4}{2\,418.6} = 0.3276$$

Ésta es una gran mejoría sobre el valor de 0.2961 encontrado en el ejemplo 8.1.

Dado que $\dot{W}_s$ (neto) = -80 000 kJ s^{-1}

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s(\text{neto})}{W_s\ (\text{neto})} = \frac{-80\ 000}{-792.4} = 100.96\ \text{kg s}^{-1}$$

Ésta es la velocidad del vapor a la turbina, y con ella se puede calcular la velocidad de transferencia de calor en la caldera.

$$\dot{Q}(\text{caldera}) = \dot{m}\Delta H = (100.96)(2\ 418.6) = 244.2 \times 10^3\ \text{kJ s}^{-1}$$

La velocidad de transferencia de calor al agua de enfriamiento en el condensador es

$$\dot{Q}(\text{condensador}) = \dot{Q}(\text{caldera}) - \dot{W}_s(\text{neto})$$
$$= -244.2 \times 10^3 - (-80.0 \times 10")$$
$$= -164.2 \times 10^3\ \text{kJ s}^{-1}$$

Aunque la velocidad de generación de vapor es más elevada que la encontrada en el ejemplo 8.1, las velocidades de transferencia de calor en la caldera y cl condensador son apreciablemente menores, porque sus funciones se toman parcialmente sobre los calentadores del agua de alimentación.

8.2 Motores de combustión interna

En una planta de energía de vapor, éste es un medio inerte al cual se le transfiere calor de un combustible que se quema o de un reactor nuclear. Por consiguiente, se caracteriza por grandes superficies de transferencia de calor: 1) para la absorción de calor por el vapor a una temperatura elevada en la caldera y 2) para la expulsión de calor del vapor a una temperatura relativamente baja en cl condensador. La desventaja es que cuando el calor debe ser transferido a través de paredes (como a través de las paredes metálicas de los tubos de la caldera), la capacidad de las paredes para soportar temperaturas y presiones elevadas impone un límite a la temperatura de la absorción de calor. Por otro lado, en un motor de combustión interna, se quema un combustible dentro del mismo motor, y los productos de la combustión sirven como el medio de trabajo, actuando por ejemplo sobre un pistón en un cilindro. Las temperaturas altas son internas, y así no comprenden superficies para la transferencia de calor.

La quema de un combustible dentro del motor de combustión interna complica el análisis termodinámico. Además, el combustible y el aire fluyen uniformemente dentro de un motor de combustión interna y los productos de combustión fluyen uniformemente fuera de él; no hay medio de trabajo que experimente un proceso cíclico, como lo hace el vapor en una planta de energía de vapor. Sin embar-

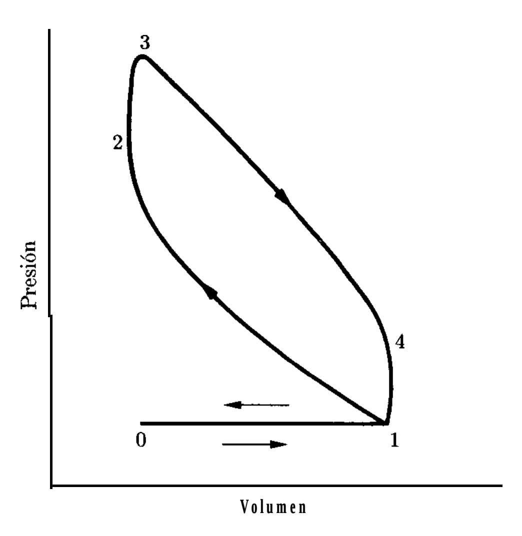


Figura 8.8: Ciclo del motor de Otto de combustión interna.

go, para hacer un análisis simple, imagínense los motores cíclicos con aire como el fluido de trabajo, que son equivalentes en comportamiento a los motores reales de combustión interna. Además, la etapa de combustión es remplazada por la adición al aire de una cantidad equivalente de calor. En cada una de las secciones siguientes, se presenta primero una descripción cualitativa de un motor de combustión interna. El análisis cuantitativo se hace entonces de un ciclo ideal en el cual el aire, tratado como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, es el medio de trabajo.

8.3 El motor de Otto

Debido a su uso en automóviles, el motor de combustión interna más común es el motor de Otto. Su ciclo consiste en cuatro carreras de un pistón, y empieza con una carrera de entrada a presión prácticamente constante, durante el cual un pistón que se mueve hacia afuera acarrea una mezcla de combustible/aire dentro de un cilindro. Esto se representa por la línea $0 \rightarrow 1$ en la figura 8.8. Durante la segunda carrera ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$), todas las válvulas están cerradas, y la mezcla de combustible/aire es comprimida, aproximadamente en forma adiabática, a lo largo de la línea $1 \rightarrow 2$; la mezcla entonces se pone en ignición y ocurre la combustión tan rápidamente que el volumen permanece casi constante, mientras que la presión se eleva a lo largo de la línea $2 \rightarrow 3$. Es durante la tercera carrera ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$) que se produce el trabajo. Los productos de combustión de temperatura y presión elevadas se expanden, aproximadamente en forma adiabática, a lo largo de la línea $3 \rightarrow 4$; la válvula de emisión se abre entonces, y la presión cae rápidamente a volumen aproximadamente constante a lo largo de la línea $4 \rightarrow 1$. Durante la cuarta

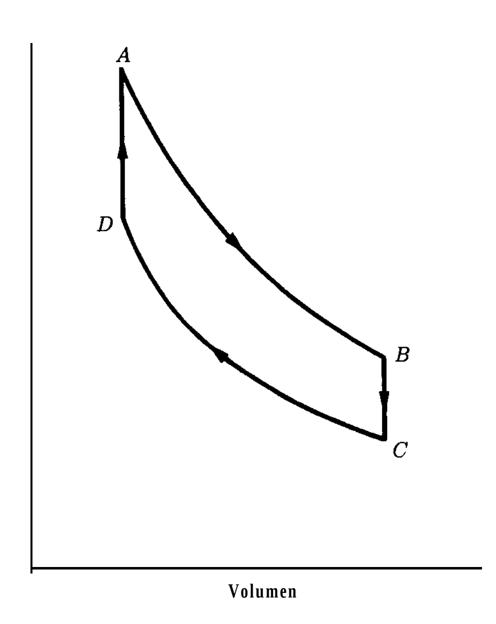


Figura 8.9: Ciclo de Otto de aire estándar.

carrera o emisión (línea $1 \rightarrow 0$), el pistón empuja los gases restantes de la combustión (excepto para el contenido del volumen del espacio libre) fuera del cilindro. El volumen que se ve en la gráfica de la figura 8.8 es el volumen total de gas contenido en el motor entre el pistón y la cabeza del cilindro.

El efecto de aumentar la relación de compresión, definida como la relación de los volúmenes al inicio y al final de la carrera de compresión, es incrementar la eficiencia del motor, es decir, aumentar el trabajo producido por unidad de cantidad de combustible. Se demostrará lo anterior para un ciclo idealizado, llamado ciclo de aire estándar, mostrado en la figura 8.9, el cual consta de dos etapas adiabáticas y dos de volumen constante, y comprende un ciclo de máquina térmica para el cual el aire es el fluido de trabajo. En la etapa DA, se absorbe calor suficiente por el aire a volumen constante para aumentar su temperatura y presión a los valores resultantes de la combustión en un motor real de Otto. Entonces el aire se expande adiabática y reversiblemente (etapa AB), se enfría a volumen constante (etapa BC) y finalmente es comprimido adiabática y reversiblemente al estado inicial en *D.*

La eficiencia térmica η del ciclo de aire estándar que se muestra en la figura 8.9 es simplemente

$$\eta = \frac{-W_s(\text{neto})}{Q_{DA}} = \frac{Q_{DA} + Q_{BC}}{Q_{DA}} \tag{8.3}$$

Para 1 mol de aire con capacidades caloríficas constantes,

$$Q_{DA} = C_V(T_A - T_D)$$

$$Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación (8.3) se obtiene

$$\eta = \frac{C_V(T_A - T_D) - C_V(T_B - T_C)}{C_V(T_A - T_D)}$$

0

$$\eta = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D} \tag{8.4}$$

La eficiencia térmica también se relaciona en una forma simple con la relación de compresión $r = V_C/V_D$. Se remplaza cada temperatura en la ecuación (8.4) por un grupo apropiado PV/R, de acuerdo con la ecuación del gas ideal. Así,

$$T_B = \frac{P_B V_B}{R} = \frac{P_B V_C}{R}$$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{R}$$

$$T_A = \frac{P_A V_A}{R} = \frac{P_A V_D}{R}$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{R}$$

Sustituir en la ecuación (8.4) lleva a

$$\eta = 1 - \frac{V_C}{V_D}\left(\frac{P_B - P_C}{P_A - P_D}\right) = 1 - r\left(\frac{P_B - P_C}{P_A - P_D}\right) \tag{8.5}$$

Para las dos etapas adiabáticas, reversibles, se tiene que PV^{γ} = constante. De donde

$$P_A V_D^{\gamma} = P_B V_C^{\gamma} \qquad \text{(dado que } V_D = V_A \text{ y } V_C = V_B\text{)}$$

$$P_C V_C^{\gamma} = P_D V_D^{\gamma}$$

Estas expresiones se combinan para eliminar los volúmenes:

$$\frac{P_B}{P_C} = \frac{P_A}{P_D}$$

También

$$\frac{P_C}{P_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma} = \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma}$$

Estas ecuaciones transforman la ecuación (8.5) como sigue:

$$\eta = 1 - r\frac{(P_B/P_C - 1)P_C}{(P_A/P_D - 1)P_D} = 1 - r\frac{P_C}{P_D}$$

0

$$\eta = 1 - r\left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma} = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma - 1} \qquad (8.6)$$

Esta ecuación muestra que la eficiencia térmica aumenta rápidamente con respecto a la relación de compresión r a bajos valores de r, pero más lentamente a relaciones de compresión elevada. Esto concuerda con los resultados de pruebas reales en motores de Otto.

8.4 El motor Diesel

El motor Diesel difiere del motor de Otto principalmente en que la temperatura al final de la compresión es suficientemente elevada para que la combustión se inicie espontáneamente. Esta temperatura más alta se debe a una mayor relación de compresión que conduce a la etapa de compresión a una presión más elevada. El combustible no es inyectado hasta el final de la etapa de compresión, sino que se añade con suficiente lentitud para que el proceso de combustión se efectúe aproximadamente a presión constante.

Para la misma relación de compresión, el motor de Otto tiene una eficiencia más alta que el motor Diesel. No obstante, la preignición limita la relación de compresión que se puede obtener en el rnotor de Otto. Por consiguiente, el motor Diesel opera a superiores relaciones de compresión y, en consecuencia, a eficiencias mayores.

Ejemplo 8.3 Hágase un esquema del ciclo Diesel de aire estándar sobre un diagrama ***PV***, y hágase la derivación de una ecuación que dé la eficiencia térmica de este ciclo en relación con la relación de compresión r (relación de volúmenes al inicio y al final de la etapa de compresión) y la relación de expansión r_e (relación de los volúmenes al terminar y al iniciarse la etapa de expansión).

SOLUCIÓN El ciclo Diesel de aire estándar es el mismo que el ciclo de aire estándar de Otto, excepto que la etapa de absorción de calor (correspondiente al proceso de combustión en el motor real) es a presión constante, como se indica por la línea *DA* en la. figura 8.10.

Sobre la base de un mol de aire, considerado como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, el calor absorbido en el ciclo es

$$Q_{DA} = C_P(T_A - T_D)$$

El calor expulsado en la etapa *BC* es

$$Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$$

Por un balance de energía, $-W_s = Q_{DA} + Q_{BC}$, y la eficiencia térmica está dada por

$$\eta = 1 - \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}\right) = 1 - \frac{1}{\gamma}\left(\frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}\right) \qquad (A)$$

Para una expansión reversible adiabática (etapa AB) y una compresión reversible adiabática (etapa CD), se aplica la ecuación (3.22)

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

Y

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

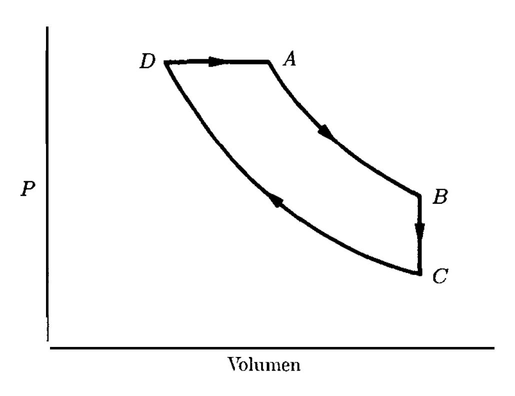


Figura 8.10: Ciclo de Diesel de aire estándar.

Por definición, la relación de compresión es $r = V_C/V_D$; además la relación de expansión se define como $r_e = V_B/V_A$. Así,

$$T_B = T_A\left(\frac{1}{r_e}\right)^{\gamma - 1} \tag{B}$$

$$T_C = T_D\left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma - 1} \tag{C}$$

Al sustituir las ecuaciones *(B)* y (C) en la ecuación (A) se obtiene

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{T_A(1/r_e)^{\gamma-1} - T_D(1/r)^{\gamma-1}}{T_A - T_D}\right] \tag{D}$$

También se tiene que $P_A = P_D$, y a partir de la ecuación del gas ideal,

$$P_D V_D = RT_D \qquad \text{y} \qquad P_A V_A = RT_A$$

Además, $V_C = V_B$, y entonces se puede escribir

$$\frac{T_D}{T_A} = \frac{V_D}{V_A} = \frac{V_D/V_C}{V_A/V_B} = \frac{r_e}{r}$$

Esta relación se combina con la ecuación (D) para dar

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{(1/r_e)^{\gamma-1} - (r_e/r)(1/r)^{\gamma-1}}{1 - r_e/r}\right]$$

o bien

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{(1/r_e)^{\gamma} - (1/r)^{\gamma}}{1/r_e - 1/r}\right] \tag{3.7}$$

8.5 La planta de energía de turbina de gas

Los motores de Otto y Diesel ejemplifican el uso directo de la energía de los gases a temperatura y a presión elevadas que actúan sobre un pistón dentro de un cilindro; no hay transferencia de calor con el requerimiento de una fuente externa: No obstante, las turbinas son más eficientes que los motores reciprocantes, y las ven-

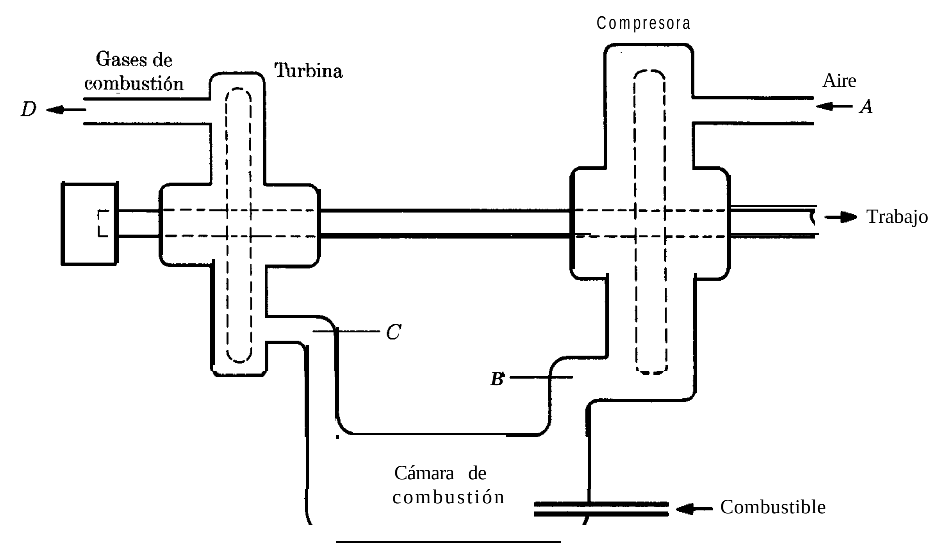


Figura 8.11: Planta de energía de turbina de gas.

tajas de la combustión interna se combinan con las de la turbina en un motor de turbina de gas.

La turbina de gas es impulsada por gases a temperatura elevada provenientes de un espacio de combustión, como se indica en la figura 8.11. El aire que entra es comprimido (sobrecargado) a una presión de varios bars antes de la combustión. La compresora centrífuga opera sobre la misma flecha que la turbina, y parte del trabajo de la turbina sirve para impulsar la compresora. La unidad que se muestra en la figura 8.11 es una planta de energía completa, como son los motores de Otto y Diesel. La turbina de gas es sólo una parte y realiza la misma función que la turbina de vapor en una planta de energía de vapor (figura 8.1).

Mientras mayor sea la temperatura de los gases de combustión que entran a la turbina, mayor será la eficiencia de la unidad, es decir, mayor será el trabajo producido por unidad de combustible que se quema. La temperatura limitante se determina por la resistencia de las aspas metálicas de la turbina, y es mucho menor que la temperatura teórica de flama (sección 4.8) del combustible. Se debe suministrar un exceso suficiente de aire para conservar la temperatura de combustión en un nivel seguro.

En la figura 8.12 se presenta un diagrama ***PV*** que muestra la idealización del ciclo de la turbina de gas (basado en el aire, llamado el ciclo de Brayton). La etapa de compresión AB está representada por la trayectoria reversible (isentrópica) y adiabática en la cual la presión se incrementa de P_A (presión atmosférica) a P_B. El proceso de combustión es remplazado por la adición a presión constante de una cantidad de calor Q_{BC}. El trabajo es producido en la turbina como resultado de la expansión isentrópica del aire a la presión P_D. Como los gases calientes de la turbina son emitidos a la atmósfera, $P_D = P_A$. La eficiencia térmica del ciclo está dada por

$$\eta = \frac{-W_s(\text{neto})}{Q_{BC}} = \frac{-W_{CD} - W_{AB}}{Q_{BC}} \tag{8.8}$$

en donde cada cantidad de energía se basa en 1 mol de aire.

El trabajo hecho al pasar el aire a través del compresor está dado por la ecuación (7.33) y para el aire como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes,

$$W_{AB} = H_B - H_A = C_P(T_B - T_A)$$

Similarmente, para los procesos de combustión en la turbina,

$$Q_{BC} = C_P(T_C - T_B)$$

$$W_{CD} = C_P(T_D - T_C)$$

Al sustituir estas ecuaciones en la ecuación (8.8) y al simplificar, se tiene

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \tag{8.9}$$

Dado que los procesos AB y *CD* son isentrópicos, las temperaturas y presiones se relacionan como sigue [ecuación (3.23)] :

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma} \tag{8.10}$$

Y

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{P_D}{P_C}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma} \tag{8.11}$$

Con estas ecuaciones se pueden eliminar T_A y T_D para dar

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma} \tag{8.12}$$

Ejemplo 8.4 Una planta de energía de turbina de gas con una relación de compresión P_A/P_B = 6 opera con aire que entra al compresor a 25°C. Si la temperatura máxima permisible de la turbina es 760°C, determine:

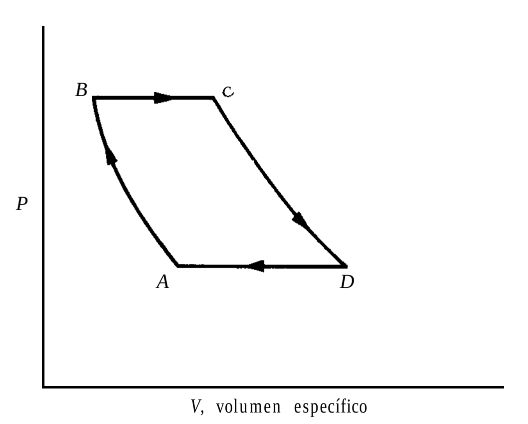


Figura 8.12: Ciclo ideal para una planta de energía de turbina de gas.

a) La eficiencia η del cielo reversible del gas ideal para estas condiciones, si γ = 1.4.

b) La eficiencia térmica de la planta de energía para las condiciones dadas si el compresor y la turbina operan adiabáticamente pero en forma irreversible con eficiencias $\eta_c = 0.83$ y $\eta_t = 0.86$.

SOLUCIÓN *a*) La sustitución directa en la ecuación (8.12) da la eficiencia del ciclo ideal:

$$\eta = 1 - (1/6)^{(1.4-1)/1.4} = 1 - 0.60 = 0.40$$

b) La irreversibilidad en el compresor y la turbina reducen grandemente la eficiencia térmica de la planta de energía, porque el trabajo neto es la diferencia entre el trabajo requerido por el compresor y el trabajo producido por la turbina. La temperatura del aire que entra al compresor, T_A, y la temperatura del aire que entra en la turbina, la máxima especificada para T_C, son las mismas que para el ciclo ideal. Sin embargo, la temperatura después de la compresión irreversible en el compresor, T_B, es superior que la temperatura después de la compresión **isentrópica,** T'_B , *y* la temperatura después de la expansión irreversible en la turbina, T_D, es más alta que la temperatura después de la expansión isentrópica, T'_D.

El trabajo requerido por el compresor es

$$W(\text{comp}) = C_P(T_B - T_A) \tag{A}$$

Alternativamente, esto se puede encontrar a partir del trabajo isentrópico:

$$W(\text{comp}) = \frac{C_P(T'_B - T_A)}{\eta_c} \tag{B}$$

Similarmente, el trabajo producido por la turbina es

$$W(\text{turb}) = C_P(T_D - T_C) = C_P\eta_t(T'_D - T_C) \tag{C}$$

y el calor absorbido en el sitio de la combustión es

$$Q = C_P(T_C - T_B) \qquad (D)$$

Estas ecuaciones se combinan para dar la eficiencia térmica de la planta de energía:

$$\eta = \frac{-W(\text{comp}) - W(\text{turb})}{Q} = \frac{-[(T'_B - T_A)/\eta_c] + \eta_t(T_C - T'_D)}{T_C - T_B}$$

Al combinar las ecuaciones *(A)* y (B) y utilizar el resultado para eliminar T_B de esta ecuación se obtiene, después de una simplificación,

$$\eta = \frac{-(T'_B/T_A - 1) + \eta_t\eta_c(T_C/T_A - T'_D/T_A)}{\eta_c(T_C/T_A - 1) - (T'_B/T_A - 1)} \qquad (E)$$

La relación de temperaturas T'_B/T_A se asocia con la relación de presiones por medio de la ecuación (8.10). La relación T_C/T_A depende de las condiciones dadas. En vista de la ecuación (8.11), la relación T'_D/T_A se puede escribir

$$\frac{T'_D}{T_A} = \frac{T_C T'_D}{T_A T_C} = \frac{T_C}{T_A}\left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación *(E)* se tiene

$$\eta = \frac{\eta_t\eta_c(T_C/T_A)(1 - 1/\alpha) - (\alpha - 1)}{\eta_c(T_C/T_A - 1) - (\alpha - 1)} \qquad (8.13)$$

en donde

$$\alpha = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$

Se puede demostrar a partir de la ecuación (8.13) que la eficiencia térmica de la planta de turbina de gas aumenta a medida que la temperatura del aire que entra a la turbina, *(Tc)*, aumenta, y también a medida que las eficiencias del compresor y la turbina η_c y η_t aumentan.

Los valores que se dan para la eficiencia son

$$\eta_t = 0.86 \qquad \text{y} \qquad \eta_c = 0.83$$

Otros datos dados proporcionan

$$\frac{T_C}{T_A} = \frac{760 + 273.15}{25 + 273.15} = 3.47$$

Y

$$\alpha = (6)^{(1.4-1)/1.4} = 1.67$$

Al sustituir estas cantidades en la ecuación (8.13), se obtiene

$$\eta = \frac{(0.86)(0.83)(3.47)(1-1/1.67)-(1.67-1)}{(0.83)(3.47-1)-(1.67-1)} = 0.235$$

Este análisis demuestra que, aun con el compresor y una turbina de eficiencia más bien elevadas, la eficiencia térmica (23 .5 por ciento) se reduce considerablemente del valor de 40 por ciento para el ciclo ideal.

8.6 Motores a chorro; motores de cohete

En los ciclos de energía considerados hasta ahora, el gas a temperatura y presión elevadas se expande en una turbina (planta de energía de vapor, turbina de gas) o en los cilindros de un motor de Otto o Diesel con pistones reciprocantes. En cualquier caso, se puede disponer de la energía por medio de una flecha de rotación. Otro dispositivo para expandir los gases calientes es una tobera. Aquí, se puede disponer de la energía como energía cinética en el chorro de gases de emisión que salen de la tobera. Toda la planta de energía, que consiste en un dispositivo de compresión y una cámara de combustión, así como de una tobera, se conoce como motor a chorro. Dado que la energía cinética de los gases emitidos es directamente asequible para la propulsión del motor y sus aditamentos, los motores a chorro son usados comúnmente para dar energía a las naves aéreas. Existen varios tipos de motores de propulsión a chorro, basados en formas diferentes de llevar a cabo los procesos de compresión y expansión. Como el aire que choca con el motor tiene energía cinética (con respecto al motor), su presión se puede incrementar en un difusor.

El turborreactor ilustrado en la figura 8.13 toma ventaja de un difusor para reducir el trabajo de compresión. El compresor de flujo axial completa el trabajo de compresión, y entonces se inyecta el combustible y se quema en la cámara de combustión. Los gases calientes, que son producto de la combustión, pasan primero a través de una turbina en donde la expansión proporciona justamente la energía suficiente para impulsar al compresor. El resto de la expansión a la presión de emisión es llevada a cabo en la tobera. Aquí, la velocidad de los gases con respecto al motor se incrementa a un nivel superior al del aire que entra. Este aumento en la velocidad da un empuje (fuerza) sobre el motor hacia adelante. Si los procesos de compresión y expansión son adiabáticos y reversibles, el ciclo del turborreactor es idéntico al ciclo de la planta de energía de turbina de gas ideal mostrado en la figura 8. ll. Las únicas diferencias son que, físicamente, las etapas de compresión y expansión se llevan a cabo en dispositivos de tipos diferentes.

Un motor de cohete difiere de un motor a chorro en que el agente oxidante es llevado con el motor. En lugar de depender del aire circundante para quemar el

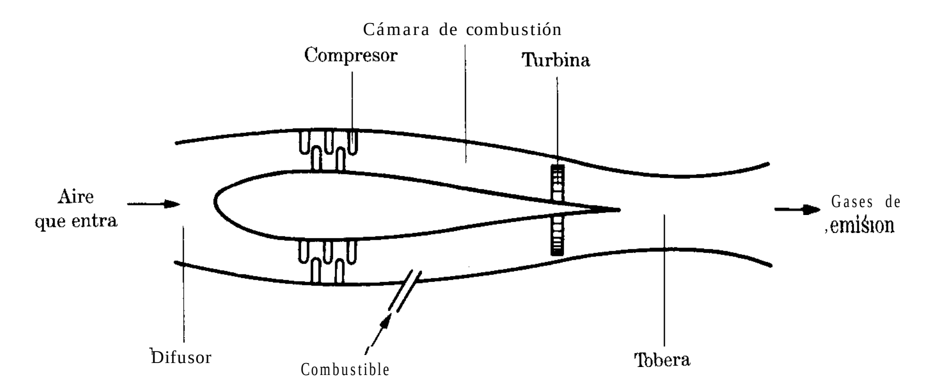


Figura 8.13: Planta de energía de turborreactor.

combustible, el cohete es de autocontención. Esto significa que el cohete puede operar en un vacío como el del espacio exterior. De hecho, el desempeño es mejor en un vacío porque no se requiere ningún empuje para compensar las fuerzas de fricción.

En los cohetes que queman combustibles líquidos, el agente oxidante (por ejemplo, oxígeno líquido) es bombeado desde los tanques hacia la cámara de combustión. Simultáneamente, se bombea el combustible (por ejemplo, queroseno) dentro de la cámara y se quema. La combustión tiene lugar a una elevada presión constante, y produce gases a altas temperaturas que son expandidos en una tobera, como se indica en la figura 8.14.

En los cohetes que queman combustibles sólidos el combustible (polímeros orgánicos) y un oxidante (por ejemplo, perclorato de amonio) están contenidos juntos en una matriz sólida. y almacenados en el extremo anterior de la cámara de combustión.

En un cohete ideal, las etapas de combustión y expansión son las mismas que las de un motor a chorro ideal (figura 8.12). Un cohete de combustible sólido no requiere trabajo de compresión yen un cohete de combustible líquido la energía de compresión es pequeña, dado que el combustible y el oxidante se bombean como líquidos.

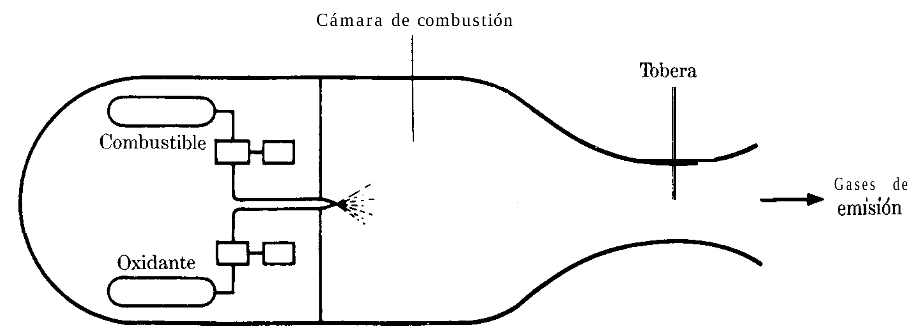


Figura 8.14: Motor de cohete de combustible líquido.

PROBLEMAS

8.1. En la figura 8.1 se muestra el ciclo básico para una planta de energía de vapor. Suponga que la turbina opera adiabáticamente con vapor de agua que entra a 6 800 kPa y 550°C y que el vapor de emisión entra al condensador a 50°C con una calidad de 0.96. Agua líquida saturada deja el condensador y es bombeada a la caldera, Despreciando el trabajo de la bomba y los cambios de energía cinética y potencial, determínese la eficiencia térmica del ciclo y la eficiencia de la turbina.

8.2. Una planta de energía de vapor opera con el ciclo de la figura 8.4. Para uno de los conjuntos de condiciones de operación siguientes, determínese la velocidad del vapor, las velocidades de transferencia de calor tanto en la caldera como en el condensador y la eficiencia térmica de la planta.

a) $P_1 = P_2 = 10\ 000$ kPa; $T_2 = 600°C$; $P_3 = P_4 = 10$ kPa; η(turbina) = 0.80; η(bomba) = 0.75; producción de energía = 80 000 kW

b) $P_1 = P_2 = 7\ 000$ kPa; $T_2 = 550°C$; $P_3 = P_4 = 20$ kPa; η(turbina) = 0.75; η(bomba) = 0.75; producción de energía = 100 000 kW.

c) $P_1 = P_2 = 8\ 500$ kPa; $T_2 = 600°C$; $P_3 = P_4 = 10$ kPa; η(turbina) = 0.80; η(bomba) = 0.80; producción de energía = 70 000 kW.

d) $P_1 = P_2 = 6\ 500$ kPa; $T_2 = 525°C$; $P_3 = P_4 = 101.33$ kPa; η(turbina) = 0.78; η(bomba) = 0.75; producción de energía = 50 000 kW

e) $P_1 = P_2 = 950$(psia); $T_2 = 1\ 000$(°F); $P_3 = P_4 = 14.7$(psia); η(turbina) = 0.78; η(bomba) = 0.75; producción de energía = 50 000 kW.

f) $P_1 = P_2 = 1\ 450$(psia); $T_2 = 1\ 100$(°F); $P_3 = P_4 = 1$(psia); η(turbina) = 0.80; η(bomba) = 0.75; producción de energía = 80 000 kW.

8.3. El vapor entra a la turbina de una planta de energía que opera con un ciclo de Rankine (figura 8.3) a 3 300 kPa, y las emisiones salen a 50 kPa. Para demostrar el efecto del sobrecalentamiento sobre el desempeño del ciclo, calcule la eficiencia térmica del ciclo y la calidad del vapor emitido de la turbina para temperaturas de vapor, a la entrada de la turbina, de 450, 550 y 650°C.

8.4. El vapor entra a la turbina de una planta de energía que opera con un ciclo de Rankine (figura 8.3) a 600°C, y las emisiones salen a 30 kPa. Para demostrar el efecto de la presión en la caldera sobre el desempeño del ciclo, calcule la eficiencia térmica y la calidad del vapor emitido de la turbina para presiones en la caldera de 5 000, 7 500 y 10 000 kPa.

8.5. Una planta de energía de vapor emplea dos turbinas adiabáticas en serie. El vapor de agua entra a la primera turbina a 650°C y 7 000 kPa y se descarga de la segunda turbina a 20 kPa. El sistema está diseñado para una salida de energía igual para las dos turbinas, con base en una eficiencia de turbina del 78 % para ***cada*** una. Determine la temperatura y la presión del vapor en su estado intermedio entre las dos turbinas. ¿Cuál es la eficiencia general de las dos turbinas juntas con respecto a la expansión isentrópica del vapor del estado inicial al final?

8.6. Una planta de energía de vapor opera con un ciclo regenerativo, como el ilustrado en la figura 8.5, e incluye sólo un calentador del agua de alimentación. El vapor entra a la turbina a 4 500 kPa y 500°C y las emisiones salen a 20 kPa. El vapor para el calen-

tador del agua de alimentación es extraído de la turbina a 350 kPa, y al condensar incrementa la temperatura del agua de alimentación a unos 6°C de su temperatura de condensación a 350 kPa. Si las eficiencias de la turbina y la bomba son en ambos casos de 0.78, ¿cuál es la eficiencia térmica del ciclo y qué fracción del vapor que entra a la turbina es extraída para el calentador del agua de enfriamiento?

8.7. Una planta de energía de vapor que opera con un cielo regenerativo, como el ilustrado en la figura 8.5, incluye sólo un calentador del agua de alimentación. El vapor de agua entra a la turbina a 650(psia) y 900(°F) y las emisiones salen a l(psia). El vapor para el calentador del agua de alimentación es extraído de la turbina a 50(psia), y al condensar eleva la temperatura del agua de alimentación unos 11(°F) de su temperatura de condensación a 50(psia). Si las eficiencias de la turbina y de la bomba son en ambos casos de 0.78, ¿cuál es la eficiencia térmica del ciclo y qué fracción del vapor que entra a la turbina es extraída para el calentador del agua de alimentación?

8.8. Una planta de energía de vapor que opera con un ciclo regenerativo, como el ilustrado en la figura 3.5, incluye dos calentadores del agua de alimentación. El vapor de agua entra ala turbina a 6 500 kPa y 600°C, y las emisiones salen a 20 kPa. El vapor para los calentadores del agua de alimentación se extrae de la turbina a presiones tales que el agua de alimentación es calentada hasta 190°C en dos incrementos iguales de la temperatura, con 5°C de aproximación a la temperatura de condensación del vapor en cada calentador del agua de alimentación. Si las eficiencias de la turbina y de la bomba son en ambos casos de 0.80, ieuál es la eficiencia térmica del ciclo y qué fracción del vapor que entra a la turbina se extrae para cada calentador del agua de alimentación?

8.9. Una planta de energía que opera sobre el calor recuperado de los gases de emisión de motores de combustión interna utiliza isobutano como el medio de trabajo en un ciclo de Rankine modificado, en el cual el nivel superior de presión está por arriba de la presión crítica del isobutano. Así, el isobutano no experimenta un cambio de fase a medida que absorbe calor antes de su entrada a la turbina. El vapor de isobutano es calentado, a 4 800 kPa hasta 260°C, y entra a la turbina como un fluido supercrítico en estas condiciones. La expansión isentrópica en la turbina produce un vapor sobrecalentado a 450 kPa, el cual es enfriado y condensado a presión constante. El líquido saturado resultante entra a la bomba para ser regresado al calentador. Si la producción de energía del ciclo de Rankine modificado es 1000 kW, ieuál es la velocidad de flujo del isobutano, las velocidades de transferencia de calor tanto en el calentador como en el condensador y la eficiencia térmica del ciclo? La presión de vapor del isobutano está dada por

$$\ln P^{sat}/\text{kPa} = 14.57100 - \frac{2\,606.775}{t/°\text{C} + 274.068}$$

8.10. Una planta de energía que opera con calor de una fuente geotérmica usa isobutano como el medio de trabajo en un ciclo de Rankine (figura 8.3). El isobutano es calentado a 3 400 kPa (una presión justamente un poco abajo de su presión crítica) hasta una temperatura de 140°C, condiciones a las cuales entra a la turbina. La expansión isentrópica en la turbina produce un vapor húmedo a 35°C, el cual es condensado a un líquido saturado y bombeado al calentador/caldera. Si la velocidad de flujo del isobutano es 75 kg s^{-1}, ¿cuál es la producción de energía del ciclo de Rankine, y

cuáles son las velocidades de transferencia de calor en el calentador/caldera y el condensador? ¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

Repita estos cálculos para un ciclo en el cual la turbina y la bomba tienen una eficiencia de 80% cada una.

La presión de vapor del isobutano se da en el problema anterior.

8.11. Para comparación de los ciclos del motor de Diesel y de Otto:

a) Demuéstrese que la eficiencia térmica del ciclo de Diesel de aire estándar se puede expresar como

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma - 1} \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma(r_c - 1)}$$

en donde r es la relación de compresión y r_c es la relación de corte, definida como $r_c = V_A/V_D$. (Véase la figura 8.10.)

b) Demuéstrese que para la misma relación de compresión, la eficiencia térmica del motor de Otto de aire estándar es mayor que la eficiencia térmica del ciclo de Diesel de aire estándar. (Consejo: Demuéstrese que la fracción que multiplica $(1/r)^{\gamma - 1}$ en la ecuación anterior para η es mayor que la unidad por expansión de r_c^γ en una serie de Taylor con el resto tomado como la primera derivada.)

c) Si γ = 1.4, ¿cómo se compara la eficiencia térmica de un ciclo de Otto de aire estándar con una relación de compresión de 8, con la eficiencia térmica de un ciclo de Diesel de aire estándar con la misma relación de compresión y una relación de corte de 2? ¿Cómo cambia la comparación si la relación de corte es de 3?

8.12. Un ciclo de Diesel de aire estándar absorbe 1 500 J mol^{-1} de calor (etapa *DA* de la figura 8.10, la cual simula combustión). La presión y la temperatura al inicio de la etapa de compresión son 1 bar y 20°C y la presión al final de la etapa de compresión es 4 bar. Suponiendo que el aire sea un gas ideal para el cual $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$, ¿cuáles son la relación de compresión y la relación de expansión del ciclo?

8.13. Calcule la eficiencia para un ciclo de turbina de gas con aire estándar (ciclo de Brayton), que opera con una relación de presión de 3. Repita para relaciones de presión de 5, 7 y 9. Tome γ = 1.35.

8.14. Un ciclo de turbina de gas con aire estándar se modifica por instalación de un intercambiador de calor regenerativo para transferir energía del aire que sale de la turbina al aire que sale del compresor. En un intercambiador óptimo a contracorriente, la temperatura del aire que sale del compresor es elevada a la del punto *D* en la figura 8.12, y la temperatura del gas que sale de la turbina es abatida hasta el punto *B* de la figura 8.12. Demuestre que la eficiencia térmica del ciclo está dada por

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_C}\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$

8.15. Considere un ciclo de aire estándar para la planta de energía de turborreactor mostrada en la figura 8.13. La temperatura y la presión del aire que entra al compresor son 1 bar y 30°C. La relación de presión en el compresor es 6.5, y la temperatura en la entrada de la turbina es 1 100°C. Si la expansión en la tobera es isentrópica y las emisiones de la tobera están a 1 bar, ¿cuál es la presión en la entrada de la tobera (descarga de la turbina) y cuál es la velocidad del aire que sale de la tobera?

CAPÍTULO 9

REFRIGERACIÓN Y LICUEFACCIÓN

La refrigeración se conoce mejor por su utilización en el acondicionamiento del aire de edificios y en el tratamiento, transportación y conservación de alimentos y bebidas. También encuentra uso industrial a gran escala, por ejemplo, en la fabricación de hielo y la deshidratación de gases. Las aplicaciones en la industria del petróleo incluyen la purificación de aceites lubricantes, las reacciones a bajas temperaturas y la separación de hidrocarburos volátiles. Un proceso estrechamente relacionado es la licuefacción de los gases, que tiene aplicaciones comerciales importantes.

El objetivo de este capítulo es presentar un análisis termodinámico de los procesos de refrigeración y licuefacción. No obstante, los detalles del diseño del equipo se dejan para libros especializados.[1]

La palabra refrigeración significa mantenimiento de una temperatura inferior a la del ambiente. Esto requiere absorción continua de calor aun bajo nivel de temperatura, a menudo logrado por evaporación de un líquido en un proceso de flujo continuo en estado uniforme. El vapor que se forma puede regresar a su estado líquido original para su revaporación en alguna de dos formas, siendo la más común la compresión y condensación del mismo. Alternativamente, puede ser absorbido por un líquido de volatilidad baja, del cual es evaporado posteriormente a presión más elevada. Antes de tratar estos ciclos prácticos de refrigeración, se considerará al refrigerador de Carnot, el cual proporciona un parámetro de comparación.

[1] *ASHRAE Handbook: Refrigeration*, 1994; *Fundamentals*, 1993; *HVAC Systems and Equipment*, 1992; *HVAC Applications*, 1991; American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta; Shan K. Wang, *Handbook of Air Conditioning and Refrigeration*, McGraw-Hill, Nueva York, 1993.

9.1 El refrigerador de Carnot

En un proceso de refrigeración continua, el calor absorbido a una temperatura baja es desechado ininterrumpidamente hacia el ambiente, que se encuentra a una temperatura más elevada. En esencia, un ciclo de refrigeración es un ciclo invertido de una máquina térmica. El calor es transferido de un nivel bajo de temperatura a uno más alto; de acuerdo con la segunda ley, esto requiere una fuente externa de energía. El refrigerador ideal, como una máquina térmica ideal (sección 5.2), opera en un ciclo de Carnot, que en este caso consiste en dos etapas isotérmicas, en las cuales el calor $|Q_C|$ es absorbido a la temperatura más baja T_C y el calor $|Q_H|$ es desechado a la temperatura más elevada T_H, y en dos etapas adiabáticas. El ciclo requiere la adición del trabajo neto W al sistema. Como ΔU del fluido de trabajo es cero para el ciclo, la primera ley da

$$W = |Q_H| - |Q_C| \tag{9.1}$$

La medida usual de la efectividad de un refrigerador se llama ***coeficiente de desempeño,*** que se define como

$$\omega = \frac{\text{calor absorbido a la temperatura más baja}}{\text{trabajo neto}}$$

Así,

$$\omega \equiv \frac{|Q_C|}{W} \tag{9.2}$$

La división de la ecuación (9.1) por $|Q_C|$ da

$$\frac{W}{|Q_C|} = \frac{|Q_H|}{|Q_C|} - 1$$

Pero de acuerdo con la ecuación (5.7),

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

de donde

$$\frac{W}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} - 1 = \frac{T_H - T_C}{T_C}$$

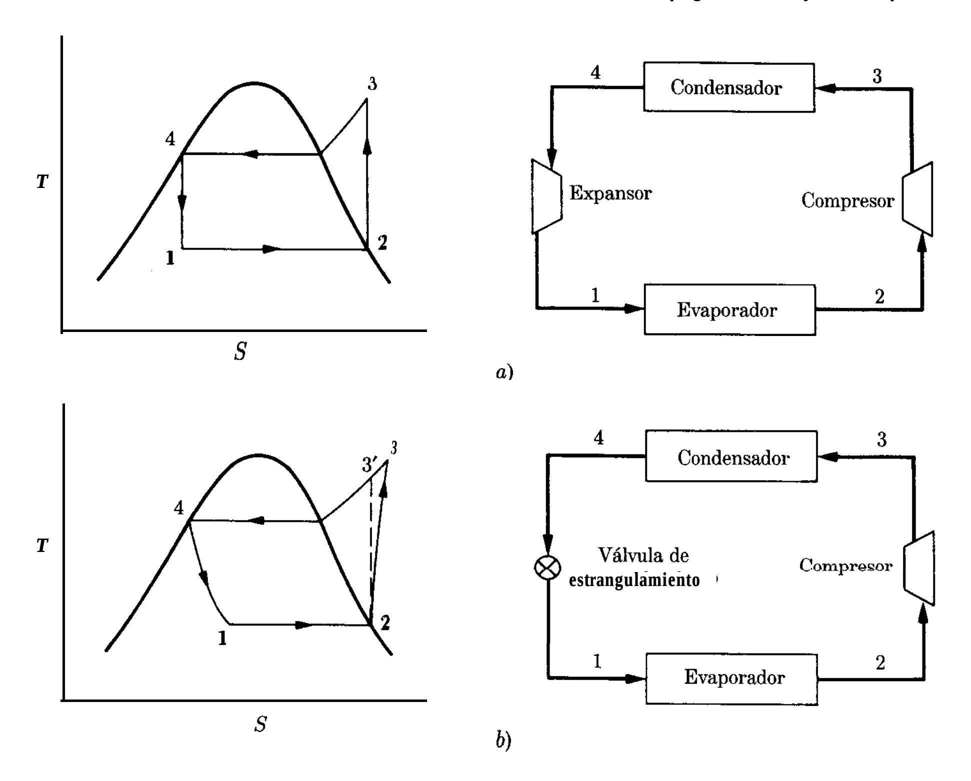


Figura 9.1: Ciclos de refrigeración de compresión de vapor.

y la ecuación (9.2) se convierte en

$$\omega = \frac{T_C}{T_H - T_C} \tag{9.3}$$

Esta ecuación se aplica solamente a un refrigerador que está operando en un ciclo de Carnot, y da el valor máximo posible de ω para cualquier refrigerador que esté operando entre los valores T_H y T_C. Además, muestra con claridad que el efecto de refrigeración por unidad de trabajo disminuye a medida que decrece la temperatura T_C de absorción de calor y a medida que aumenta la temperatura T_H de expulsión de calor. Para la refrigeración a un nivel de temperatura de 5°C y a una temperatura ambiente de 30°C, el valor de ω para un refrigerador de Carnot es

$$\omega = \frac{5 + 273.15}{(30 + 273.15) - (5 + 273.15)} = 11.13$$

9.2 Ciclo de compresión de vapor

Un líquido que se está evaporando a presión constante proporciona un medio para la absorción de calor a temperatura constante. En forma semejante, la condensación del vapor, después de la compresión a una presión más elevada, proporciona lo necesario para la expulsión del calor a temperatura constante. El líquido del condensador es regresado a su estado original por un proceso de expansión. Esto se puede llevar a cabo en una turbina de la cual se obtiene trabajo. Cuando la compresión y la expansión son isentrópicas, esta secuencia de procesos constituye el ciclo de la figura 9. la, el cual es equivalente al ciclo de Carnot, salvo que el vapor sobrecalentado proveniente del compresor (punto 3 en la figura 9.1*a*) se debe enfriar a su temperatura de saturación antes de que empiece la condensación.

Sobre la base de una unidad de masa de fluido, el calor absorbido en el evaporador es

$$|Q_C| = \Delta H = H_2 - H_1$$

Esta ecuación proviene de la (7.17) cuando se desprecian los cambios pequeños en energía potencial y cinética. En forma similar, el calor expulsado en cl condensador es

$$|Q_H| = H_3 - H_4$$

Por la ecuación (9.1),

$$W = (H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)$$

y por la ecuación (9.2), el coeficiente de desempeño es

$$\omega = \frac{H_2 - H_1}{(H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)} \tag{9.4}$$

Este proceso requiere una turbina o expansor que opere sobre una mezcla de dos fases líquido/vapor. Una máquina tal es impráctica para unidades pequeñas. Por consiguiente, el ciclo de la figura 9. la se utiliza sólo para instalaciones grandes. Más comúnmente, la expansión se obtiene por estrangulamiento del líquido del condensador por medio de una válvula parcialmente abierta. La caída de presión en este proceso irreversible es el resultado de la fricción del fluido en la válvula. En unidades pequeñas, por ejemplo en los refrigeradores y en los acondicionadores de aire domésticos, la sencillez y el menor costo de la válvula dc estrangulamiento compensa el ahorro posible de energía por medio de una turbina. Como SC muestra en la sección 7.2, el proceso de estrangulamiento ocurre a entalpía constante.

El ciclo de compresión del vapor que incluye una válvula a través de la cual se efectúa la expansión se muestra en la figura 9.1*b*, en donde la línea 4 → 1 repre-

senta el proceso de estrangulamiento a entalpía constante. La línea 2 → 3, que representa un proceso real de compresión, se inclina en la dirección de la entropía creciente, reflejando la irreversibilidad inherente en el proceso. La línea punteada 2 → 3' es la trayectoria de la compresión isentrópica (véase la figura 7.9). Para este ciclo, el coeficiente de desempeño es

$$\omega = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_2} \tag{9.5}$$

El diseño del evaporador, compresor, condensador y equipo auxiliar requiere conocimiento de la velocidad de circulación del refrigerante, $\dot{m}$. Esto es determinado por el calor absorbido en el evaporado? mediante la ecuación

$$\dot{m} = \frac{|Q_C|}{H_2 - H_1} \tag{9.6}$$

El ciclo de compresión de vapor de la figura 9.1*b* se muestra en un diagrama *PH* en la figura 9.2. Estos diagramas son utilizados más comúnmente que los diagramas *TS* en la descripción de los procesos de refrigeración, porque muestran directamente las entalpías requeridas. Aunque los procesos de evaporación y condensación se representan por medio de trayectorias de presión constante, ocurren pequeñas caídas de presión debido a la fricción del fluido.

9.3 Comparación de ciclos de refrigeración

Para valores dados de T_C y T_H, el mayor valor posible de ω se obtiene mediante el ciclo de refrigeración de Carnot. El ciclo de compresión de vapor con compresión y expansión reversibles se aproxima a éste límite superior. Un ciclo de compresión de vapor, con expansión en una válvula de estrangulamiento, tiene un valor ligeramente menor, que se reduce aún más cuando la compresión no es isentrópica. El ejemplo siguiente proporciona una indicación de los valores típicos para los coeficientes de desempeño.

Ejemplo 9.1 Un espacio refrigerado se mantiene a 10(°F), y se dispone de agua de enfriamiento a 70(°F). El evaporador y el condensador tienen el tamaño suficiente como para obtener una diferencia mínima de temperatura de 10(°F) para la transferencia de calor en cada uno. La capacidad de refrigeración es 120 000 (Btu)(hr)$^{-1}$.

[2]En Estados Unidos el equipo de refrigeración es evaluado en *toneladas de refrigeración*; una tonelada de refrigeración se define como la absorción de calor a la velocidad de 12 000 (Btu) u ll 376 kJ por hora. Esto corresponde aproximadamente a la velocidad de remoción del calor requerida para congelar 1 (tonelada) de agua, inicialmente a 32(°F), por día.

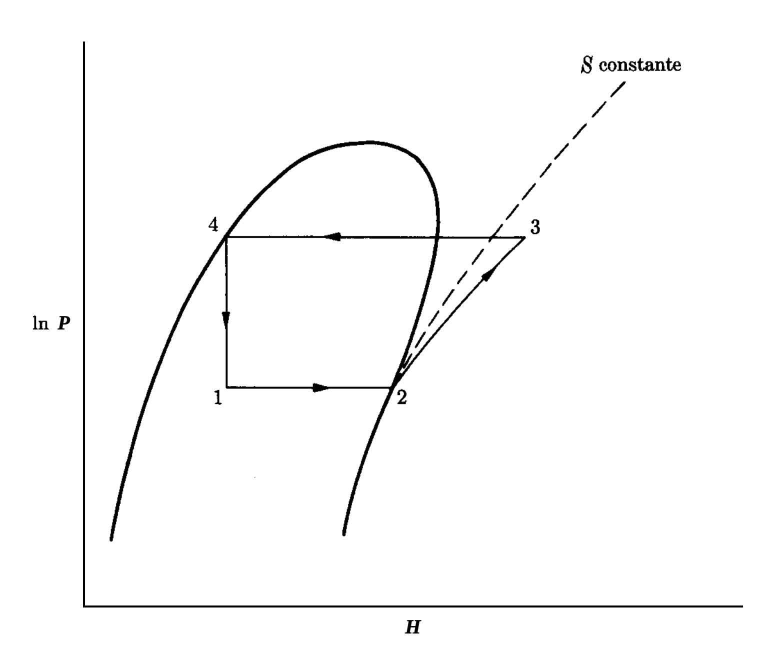


Figura 9.2: Ciclo de refrigeración de compresión de vapor sobre un diagrama ***PH.***

El refrigerante es tetrafluoroetano (HFC-134a), para el cual se dan datos en la tabla 9.1 yen la figura 9.3.

a) ¿Cuál es el valor de ω para un refrigerador de Carnot?
b) Calcular ω y $\dot{m}$ para el ciclo de compresión de vapor de la figura 9.1*a*.
c) Calcular ω y $\dot{m}$ para el ciclo de compresión de vapor de la figura 9.1*b* si la eficiencia del compresor es 0.80.

SOLUCIÓN *a*) Mediante la ecuación (9.3), para un refrigerador de Carnot,

$$\omega = \frac{0 + 459.67}{(80 + 459.67) - (0 + 459.67)} = 5.75$$

b) Dado que HFC-134a es el refrigerante, las entalpías para los estados 1, 2, 3, y 4 de la figura 9.1*a* se leen en la tabla 9.1 y en la figura 9.3. De la entrada en la tabla 9.1, a 10-10 = 0(°F), vemos que HFC-134a se vaporiza en el evaporador a una presión de 2 1.162 (psia). Sus propiedades como vapor saturado en estas condiciones son

$$H_2 = 103.015(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

$$\mathcal{S}_2 = 0.22525(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}(\text{R})^{-1}$$

Tabla 9.1: Propiedades termodinámicas de tetrafluoroetano saturado?

		Volumen $(pie)^3(lb_m)^{-1}$		Entalpía $(Btu)(lb_m)^{-1}$		Entropía $(Btu)(lb_m)^{-1}(R)^{-1}$	
t(°F)	P(psia)	V^l	V^v	H^l	H^v	S^l	S^v
-40	7.429	0.01132	5.782	0.000	97.050	0.00000	0.23125
-35	8.577	0.01139	5.053	1.489	97.804	0.00352	0.23032
-30	9.862	0.01145	4.432	2.984	98.556	0.00701	0.22945
-25	ll.297	0.01152	3.901	4.484	99.306	0.01048	0.22863
-20	12.895	0.01158	3.445	5.991	100.054	0.01392	0.22786
-15	14.667	0.01165	3.052	7.505	100.799	0.01733	0.22714
-10	16.626	0.01172	2.712	9.026	101.542	0.02073	0.22647
-5	18.787	0.01180	2.416	10.554	102.280	0.02409	0.22584
0	21.162	0.01187	2.159	12.090	103.015	0.02744	0.22525
5	23.767	0.01194	1.934	13.634	10.745	0.03077	0.22470
10	26.617	0.01202	1.736	15.187	104.471	0.03408	0.22418
15	29.726	0.01210	1.563	16.748	105.192	0.03737	0.22370
20	33.110	0.01218	1.410	18.318	105.907	0.04065	0.22325
25	36.785	0.01226	1.275	19.897	106.617	0.04391	0.22283
30	40.768	0.01235	1.155	21.486	107.320	0.04715	0.22244
35	45.075	0.01243	1.048	23.085	108.016	0.05018	0.22207
40	49.724	0.01252	0.953	24.694	108.705	0.05359	0.22172
45	54.732	0.01262	0.868	26.314	109.386	0.05679	0.22140
50	60.116	0.01271	0.792	27.944	110.058	0.05998	0.22110
55	65.895	0.01281	0.724	29.586	110.722	0.06316	0.22081
60	72.087	0.01291	0.663	31.239	111.376	0.06633	0.22054
65	78.712	0.01301	0.608	32.905	112.019	0.06949	0.22028
70	85.787	0.01312	0.558	34.583	112.652	0.07264	0.22003
75	93.333	0.01323	0.512	36.274	113.272	0.07578	0.21979
80	101.37	0.01335	0.472	87.978	113.880	0.07892	0.21957
85	109.92	0.01347	0.434	39.697	114.475	0.08205	0.21934
90	119.00	0.01359	0.400	41.430	115.055	0.08518	0.21912
95	128.63	0.01372	0.369	43.179	115.619	0.08830	0.21890
100	138.83	0.01386	0.341	44.943	116.166	0.09142	0.21868
105	149.63	0.01400	0.315	46.725	116.694	0.09454	0.21845
110	161.05	0.01415	0.292	48.524	117.203	0.09766	0.21822
115	173.11	0.01430	0.270	50.343	117.690	0.10078	0.21797
120	185.84	0.01447	0.250	52.181	118.153	0.10391	0.21772
125	199.25	0.01464	0.231	54.040	118.591	0.10704	0.21744
130	213.38	0.01482	0.214	55.923	119.000	0.11018	0.21715
135	228.25	0.01502	0.198	57.830	119.377	0.11333	0.21683
140	243.88	0.01522	0.184	59.764	119.720	0.11650	0.21648
150	277.57	0.01567	0.157	63.722	120.284	0.12288	0.21566
160	314.69	0.01620	0.134	67.823	120.650	0.12938	0.21463
170	355.51	0.01683	0.114	72.106	120.753	0.13603	0.21329

† Adaptado con autorización de *ASHRAE Handbook: Fundamentals*, pp. 17-29, American Society of Heating, Refrigerating, an Air—Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 1983.

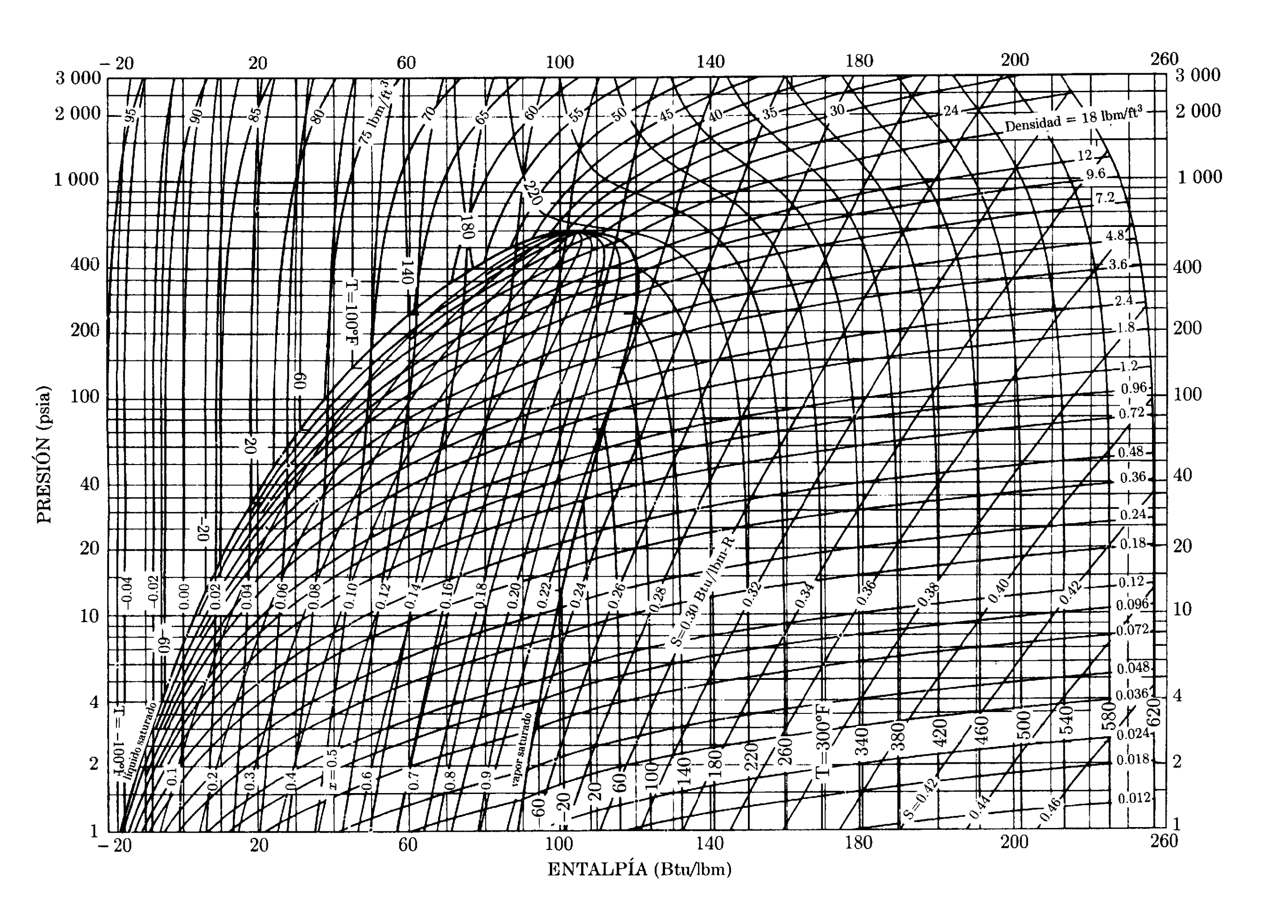


Figura 9.3: Diagrama *PH* para tetrafluoroetano (HFC-134a). (*Reproducido con autorización. ASHRAE Handbook: Fundamentals*, pp. 17-28. American Society of Heating, Refrigerating, and Air—Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 1993.)

De la entrada a $70 + 10 = 80(°F)$ en la tabla 9.1, se encuentra que el HFC-134a se condensa a 101.37(psia); sus propiedades como líquido saturado en estas condiciones son

$$H_4 = 37.978(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

$$S_4 = 0.07892(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}(\text{R})^{-1}$$

Dado que $S_1 = S_2 = 0.22525$, la entalpía a partir de la figura 9.3, a esta entropía ya una presión de 101.37(psia) es aproximadamente

$$H_3 = 117(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

El estado 1 es una mezcla de dos fases a la cual se aplica la ecuación (6.57). La descripción de esta entropía es

$$S = (1 - x)S^l + xS^v$$

en donde x es la calidad (fracción masa de la mezcla que es vapor). Como $S_1 = S_4 = 0.07892$, esto se convierte en

$$0.07892 = (1 - x)(0.02744) + x(0.22525)$$

La solución para x nos da

$$x = 0.2602$$

Similarmente,

$$H_1 = (1 - x)H^l + xH^v$$
$$= (0.7398)(12.090) + (0.2602)(103.015) = 35.75(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

La evaluación del coeficiente de desempeño por medio de la ecuación (9.4) da

$$\omega = \frac{103.015 - 35.75}{(117 - 37.978) - (103.015 - 35.75)} = 5.72$$

De acuerdo con la ecuación (9.6), la velocidad de circulación de HFC-134a es

$$\dot{m} = \frac{120\ 000}{103.015 \quad 35.75} = 1\ 784(\text{lb}_m)(\text{hr})^{-1}$$

c) Para la etapa de expansión del ciclo mostrado en la figura 9.1*b*,

$$H_1 = H_4 = 37.978(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Para la etapa de compresión,

$$(\Delta H)_S = (H_3 - H_2)_S = 117 - 103.015 = 13.98(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Mediante la ecuación (7.36) para la eficiencia de un compresor de 0.80.

$$\Delta H = H_3 - H_2 = \frac{(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{13.98}{0.80} = 17.48(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

El coeficiente de desempeño ahora se encuentra a partir de la ecuación (9.5):

$$\omega = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_2} = \frac{103.015 - 37.978}{17.48} = 3.72$$

La velocidad de circulación de HF'C-134a es

$$\dot{m} = \frac{120\ 000}{103.015 - 37.978} = 1\ 845(\text{lb}_m)(\text{hr})^{-1}$$

Los resultados se resumen como sigue:

Ciclo	ω	$\dot{m}\ (\text{lb}_m)(\text{hr})^{-1}$
a) Carnot	5.75	
b) Figura 9.1*a*	5.72	1784
c) Figura 9.1*b*	3.72	1845

9.4 Selección del refrigerante

Como se demuestra en la sección 5.2, la eficiencia de una máquina térmica de Carnot es independiente del medio de trabajo del motor. De modo similar, el coeficiente de desempeño de un refrigerador de Carnot es independiente del refrigerante. No obstante, las irreversibilidades inherentes al ciclo de compresión de vapor causan que el coeficiente de desempeño de los refrigeradores prácticos dependa en algún grado del refrigerante. A pesar de ello, características tales como toxicidad, flamabilidad, costo, propiedades de corrosión y presión de vapor en relación con la temperatura son de mayor importancia en la elección del refrigerante. Para que el aire no pueda entrar al sistema de refrigeración, la presión de vapor del refrigerante, a la temperatura del evaporador, debe ser mayor que la presión atmosférica. Por otro lado, la presión de vapor en la temperatura del condensador no debe ser excesivamente elevada debido al costo inicial y a los gastos de operación del equipo a presión elevada. Estos dos requerimientos limitan la elección del refrigerante a relativamente pocos fluidos. La selección final depende entonces de las otras características que se han mencionado.

El amoniaco, el cloruro de metilo, el dióxido de carbono, el propano y otros hidrocarburos pueden servir como refrigerantes. Los hidrocarburos halogenados

llegaron a ser refrigerantes de uso común en los años treinta. Los más utilizados fueron los clorofluorocarbonos completamente halogenados, CCl_3F (triclorofluorometano o CFC-11)[3] y CCl_2F_2 (diclorodifluorometano o CFC-12). Éstas son moléculas muy estables que persisten en la atmósfera por cientos de años, ocasionando la destrucción del ozono, por lo que actualmente casi han dejado de producirse. Los sustitutos son ciertos hidroclorofluorocarbonos, no completamente halogenados, que ocasionan un agotamiento del ozono relativamente ligero, así como los hidrofluorocarbonos, que no contienen cloro y no dañan el ozono. Como ejemplos podemos dar los siguientes: $CHCl_2CF_3$ (diclorotrifluoroetano o HCFC-123), CF_3CH_2F (tetrafluoroetano o HFC-134a) y CHF_2CF_3 (pentafluoroetano o HFC-125). En la figura 9.3 se muestra un diagrama de presión/entalpía para el tetrafluoroetano (HFC-134a). En la tabla 9.1 se proporcionan datos de saturación

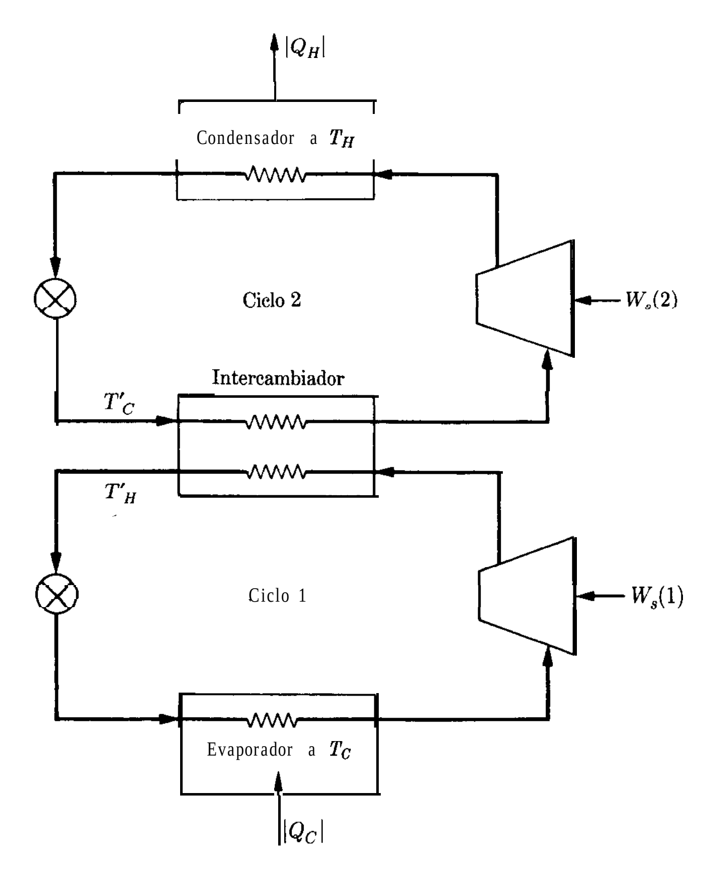


Figura 9.4: Sistema de refrigeración en cascada de dos etapas.

[3]La designación abreviada corresponde a la nomenclatura de la American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers.

para este mismo refrigerante. Hay tablas y diagramas para una variedad de refrigerantes que son fácilmente obtenibles.[4]

Límites colocados sobre las presiones de operación del evaporador y condensador de un sistema de refrigeración también limitan la diferencia de temperatura, $T_H - T_C$, sobre la cual puede operar un ciclo sencillo de compresión de vapor. Con T_H fijada por la temperatura del ambiente, un límite menor se coloca sobre el nivel de temperatura de refrigeración. Esto puede lograrse mediante la operación de dos o más ciclos de refrigeración empleando distintos refrigerantes en cascada. En la figura 9.4 se muestra una cascada de dos etapas.

Aquí, los dos ciclos operan de modo tal que el calor absorbido, en el intercambiador, por el refrigerante del ciclo de temperatura mayor (ciclo 2) sirve para condensar el refrigerante en el ciclo de temperatura menor (ciclo 1). De esta manera, se escogen los dos refrigerantes para que cada ciclo opere a presiones razonables dependiendo de los niveles de temperatura requeridos. Por ejemplo, suponga las siguientes temperaturas de operación (figura 9.4):

$$T_H = 86(°F)$$
$$T_C' = 0(°F)$$
$$T_H' = 10(°F)$$
$$T_C = -50(°F)$$

Si en el ciclo 2 el refrigerante es tetrafluoroetano (HFC-134a), entonces las presiones de entrada y descarga para el compresor son aproximadamente 2 1 (psia) y 112(psia), respectivamente, y la relación de presiones es aproximadamente 5.3. Si el refrigerante en el ciclo 1 es propileno, estas presiones son aproximadamente 16 y 58 (psia), y la relación de presiones es aproximadamente 3.6. Todos estos son valores razonables. Por otro lado, para un ciclo sencillo que opere entre -50 y 86(°F) con HFC-134a como refrigerante, la presión de entrada al condensador es aproximadamente 5.6(psia), es decir, se encuentra muy por abajo de la presión atmosférica. Más aún, para una presión de descarga de aproximadamente 112 (psia), la relación de presión es 20, valor demasiado elevado para un compresor de una sola etapa.

9.5 Refrigeración por absorción

En la refrigeración por compresión de vapor, el trabajo de la compresión a menudo es proporcionado por un motor eléctrico, pero la fuente de energía eléctrica para el motor con probabilidad es una máquina térmica (planta central de energía) que se utiliza para impulsar un generador. Así, el trabajo para la refrigeración proviene, finalmente, del calor a un nivel de temperatura elevado, lo que sugiere el uso direc-

[4] *ASHRAE* ***Handbook: Fundamentals***, Cap. 17, 1989; R.H. Perry y D. Green, ***Perry's Chemical Engineers' Handbook***, 7a. ed., Sec. 2, 1996. Se dan amplios datos para el amoniaco en L. Haar y J. S. Gallagher, ***J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 7,*** pp. 635-792, 1978.

to del calor como la fuente de energía para la refrigeración. La máquina de refrigeración por absorción se basa en esta idea.

El trabajo requerido por un refrigerador de Carnot que absorbe calor a una temperatura T_C y expulsa calor a la temperatura del ambiente circundante, designada aquí T_S, es, de acuerdo con las ecuaciones (9.2) y (9.3)

$$W = \frac{T_S - T_C}{T_C} |Q_C|$$

en donde $|Q_C|$ es el calor absorbido. Si se dispone de una fuente de calor a una temperatura superior a la del ambiente, digamos T_H, entonces el trabajo se puede obtener de una máquina de Carnot que opere entre esta temperatura y la temperatura del ambiente T_S. El calor que se requiere $|Q_H|$ para la producción de trabajo $|W|$ se encuentra a partir de la ecuación (5.8):

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_S}{T_H}$$

de donde

$$|Q_H| = |W| \frac{T_H}{T_H - T_S}$$

La sustitución de $|W|$ nos da

$$|Q_H| = |Q_C| \frac{T_H}{T_H - T_S} \frac{T_S - T_C}{T_C} \tag{9.7}$$

El valor de $|Q_H|/|Q_C|$ dado por esta ecuación es desde luego un mínimo, porque el ciclo de Carnot no se puede lograr en la práctica.

En la figura 9.5 se muestra un diagrama esquemático para un típico refrigerador por absorción. La diferencia importante entre un refrigerador por compresión de vapor y uno por absorción radica en el diferente medio empleado para la compresión. La sección de la unidad de absorción a la derecha de la línea punteada de la figura 9.5 es la misma que en un refrigerador de compresión de vapor, pero la sección a la izquierda logra la compresión mediante ciertas cantidades a una máquina térmica. El refrigerante, como vapor proveniente del evaporador, es absorbido en un disolvente líquido relativamente no volátil a la presión del evaporador y a una temperatura relativamente baja. El calor desprendido en el proceso se expele al ambiente a la temperatura T_S. Este es el nivel más bajo de temperatura de la máquina térmica. La solución líquida proveniente del absorbedor, que contiene

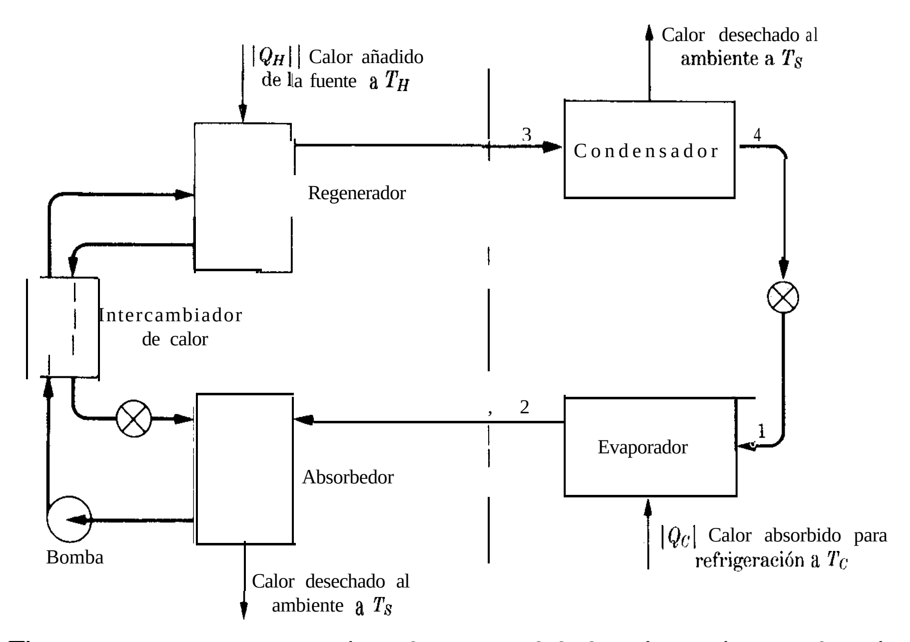


Figura 9.5: Diagrama esquemático de una unidad de refrigeración por absorción.

una concentración relativamente elevada de refrigerante, pasa a una bomba, la cual eleva la presión del líquido a la del condensador. El calor de la fuente de temperatura más alta a T_H es transferido a la solución líquida comprimida, elevando su temperatura y evaporando el refrigerante del disolvente. El vapor pasa del generador al condensador, y el disolvente, que ahora contiene una concentración relativamente baja de refrigerante, regresa al absorbedor. El intercambiador de calor conserva la energía y también ajusta las temperaturas de la corriente a valores apropiados. El vapor de agua a baja presión es la fuente usual dc calor para el regenerador.

El sistema de refrigeración por absorción más común opera con agua como refrigerante y una solución de bromuro de litio como absorbente. Obviamcntc, este sistema está limitado a temperaturas de refrigeración que se encuentran por arriba del punto de congelación del agua. Este sistema es tratado con detalle por Perry y Green.[5] Para temperaturas más bajas, cl sistema opera con amoniaco como refrigerante y agua como disolvente.

Como ejemplo, se puede tener refrigeración a un nivel de temperatura de $-10°C(T_C = 263.15$ K) y una fuente de calor de vapor de agua que sc condensa a presión atmosférica (T_H = 373.15 K). Para una temperatura ambiental de 30°C(T_S = 303.15 K), el mínimo valor posible de $|Q_H|/|Q_C|$ se encuentra mediante la ecuación (9.7):

[5] R. H. Perry y D. Green, ***op. cit.,*** sec. ll.

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \left(\frac{373.15}{373.15 - 303.15}\right)\left(\frac{303.15 - 263.15}{263.15}\right) = 0.81$$

Para un refrigerador por absorción real, el valor podría ser del orden de tres veces este resultado.

9.6 Bomba de calor

La bomba de calor, una máquina térmica invertida, es un dispositivo para el calentamiento de casas y edificios comerciales durante el invierno y enfriamiento durante el verano. En invierno opera de modo tal que absorbe calor del ambiente y lo expulsa hacia el edificio. El refrigerante es evaporado en serpentines colocados bajo tierra o en el aire exterior, y el vapor es comprimido para su condensación mediante aire o agua, usados para calentar el edificio, a temperaturas sobre el nivel de calentamiento requerido. El costo de operación de la instalación corresponde al costo de energía eléctrica necesaria para que trabaje el compresor. Si la unidad tiene un coeficiente de desempeño, $|Q_C|/W = 4$, el calor disponible para calentar la casa $|Q_H|$ es igual a cinco veces el consumo de energía del compresor. Cualquier ventaja económica de la bomba de calor como dispositivo de calentamiento depende del costo de la electricidad, en comparación con el costo de combustibles tales como petróleo y gas natural.

La bomba de calor sirve también para el acondicionamiento de aire en verano. El flujo del refrigerante es simplemente invertido, y el calor se absorbe del edificio y se expulsa a través de los serpentines subterráneos o hacia el aire exterior.

Ejemplo 9.2 Una casa tiene un requerimiento de calentamiento en invierno de 30 kJ s^{-1} y un requerimiento de enfriamiento en verano de 60 kJ s^{-1}. Considere la instalación de una bomba de calor para mantener la temperatura de la casa a 20°C en invierno y a 25°C en verano. Esto requiere la circulación del refrigerante a través de los serpentines intercambiadores interiores, a 30°C en invierno y 5°C en verano. Los serpentines bajo tierra proporcionan la fuente de calor en invierno y sepultan el calor en verano . Para una temperatura del suelo de 15°C a lo largo del año, las características de transferencia de calor de los serpentines necesitan temperaturas del refrigerante de 10°C en invierno y de 25°C en verano. ¿Cuáles son los requerimientos mínimos de energía para el calentamiento en invierno y el enfriamiento en verano?

SOLUCIÓN Los requerimientos mínimos de energía son proporcionados por una bomba calorífica de Carnot. Para el calentamiento en invierno, los serpentines de la casa se encuentran en el nivel superior de temperatura, T_H, *y se* sabe que $|Q_H| = 30$ kJ s^{-1}. Si se aplica la ecuación (5.7), se obtiene

$$|Q_C| = |Q_H|\frac{T_C}{T_H} = 30\left(\frac{10 + 273.15}{30 + 273.15}\right) = 28.02 \text{ kJ s}^{-1}$$

Éste es el calor absorbido por los serpentines del suelo. Mediante la ecuación (9.1), ahora se sabe que

$$W = |Q_H| - |Q_C| = 30\text{-}28.02 = 1.98 \text{ kJ s}^{-1}$$

Así, el requerimiento de energía es 1.98 kW.

Para el enfriamiento en verano, $|Q_C| = 60$ kJ s^{-1}, y los serpentines de la casa sc encuentran en el nivel inferior de temperatura T_C. Combinando las ecuaciones (9.2) y (9.3) y resolviendo para W, se obtiene

$$W = |Q_C| \frac{T_H - T_C}{T_C}$$

de donde

$$W = 60\left(\frac{25-5}{5+273.15}\right) = 4.31 \text{ kJ s}^{-1}$$

Por consiguiente, el requerimiento de energía es 4.31 kW.

9.7 Procesos de licuefacción

Los gases licuados son de uso común para una diversidad de propósitos. Por ejemplo, el propano líquido en cilindros sirve como un combustible doméstico; el oxígeno líquido es llevado en los cohetes; el gas natural es licuado para el transporte marítimo y el nitrógeno líquido se utiliza para refrigeración a baja temperatura. Además, mezclas de gases (por ejemplo, el aire) son licuadas para la separación de sus especies componentes por fraccionamiento.

La licuefacción se obtiene cuando un gas se enfría a una temperatura en la región de dos fases, lo que puede lograrse de varias maneras:

1. Por intercambio de calor a presión constante .

2. Por expansión en una turbina, a partir de la cual se obtiene trabajo.

3. Por un proceso de estrangulamiento.

El primer método requiere un pozo de calor a una temperatura inferior a aquella a la cual se enfría el gas, siendo éste el método usado más comúnmente para preenfriar un gas antes de su licuefacción por alguno de los otros dos métodos. Se requiere un refrigerador externo para que el gas adquiera una temperatura inferior a la del ambiente.

Los tres métodos están ilustrados en la figura 9.6. El proceso a presión constante (1) se aproxima a la región de dos fases (y a la licuefacción) para una caída dada en la temperatura. El proceso de estrangulamiento (3) no da como resultado

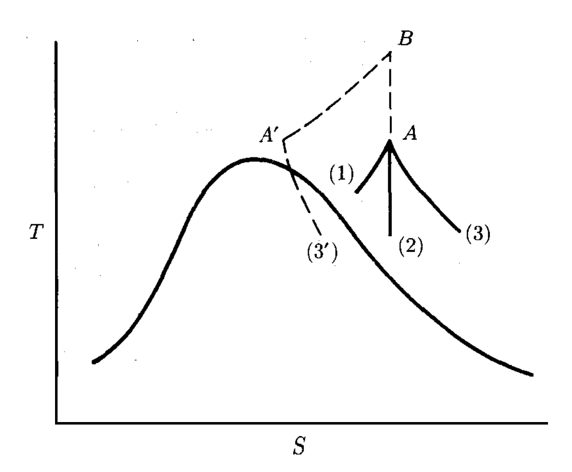


Figura 9.6: Procesos de enfriamiento sobre un diagrama TS.

la licuefacción, a menos que, para el proceso de entalpía constante, el estado inicial tenga una presión lo suficientemente elevada y una temperatura lo suficientemente baja como para cortar dentro de la región de dos fases. Esto no ocurre cuando el estado inicial está en A. Si el estado inicial está en A', en donde la temperatura es la misma, pero la presión es mayor que en A, entonces la expansión isentálpica mediante el proceso (3') da como resultado la formación de líquido. El cambio de estado desde A hasta A' se obtiene con mayor facilidad por compresión del gas a la presión final en B, seguida de enfriamiento a presión constante en A'. La licuefacción por expansión isentrópica a lo largo del proceso (2) se puede lograr a presiones menores (para una temperatura dada) que por estrangulamiento. Por ejemplo, la continuación del proceso (2) del estado inicial A finalmente da como resultado la licuefacción.

El proceso de estrangulamiento (3) es el empleado comúnmente en plantas comerciales de licuefacción a pequeña escala. La temperatura del gas, desde luego, debe disminuir durante la expansión. Esto es en realidad lo que sucede con la mayor parte de los gases en las condiciones usuales de temperatura y de presión. Las excepciones son el hidrógeno y el helio, los cuales aumentan su temperatura después del estrangulamiento, a menos que la temperatura inicial sea inferior a 100 K para el hidrógeno y a 20 K para el helio, aproximadamente. La licuefacción de estos gases por estrangulamiento requiere una reducción inicial de la temperatura a valores menores mediante el método 1 o 2.

Como ya se ha mencionado, la temperatura debe ser lo suficientemente baja y la presión lo suficientemente alta antes del estrangulamiento para que, por la vía de entalpía constante se corte en la región de dos fases. Por ejemplo, para el aire[6], un diagrama TS muestra que a la presión de 100(atm), la temperatura debe ser menor que 305(R) para que pueda ocurrir cualquier licuefacción a lo largo de la

[6] R. H. Perry y D. Green, op. cit., sec. 2.

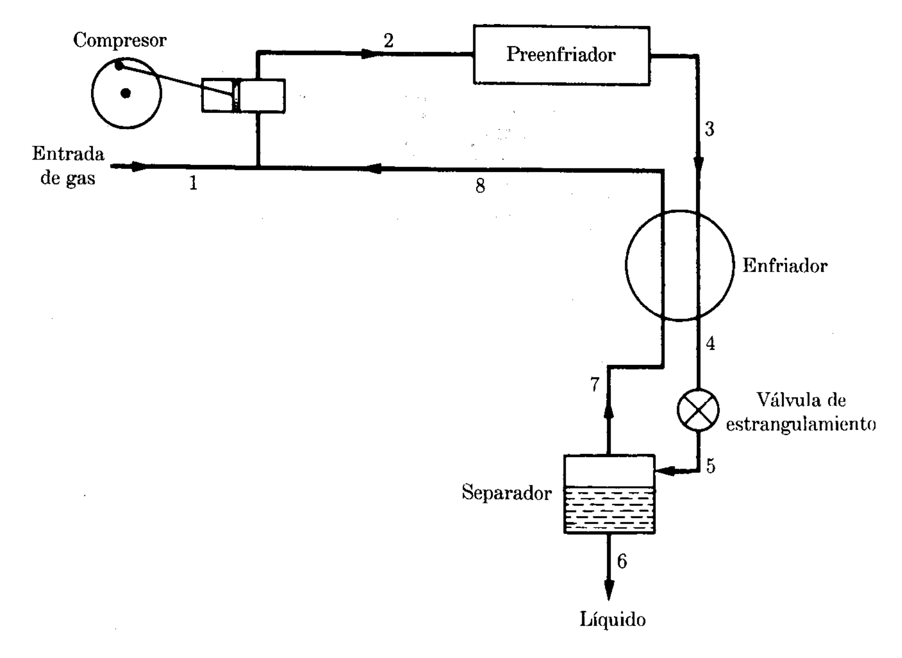


Figura 9.7: Proceso de licuefacción de Linde.

trayectoria de entalpía constante. En otras palabras, si el aire se comprime a 100(atm) y es enfriado por debajo de 305(R), puede ser licuado parcialmente por estrangulamiento. La forma más económica para enfriar el aire es por intercambio de calor a contracorriente con la porción no licuada del aire proveniente del proceso de expansión.

Esta clase de sistema simple de licuefacción, conocido como el proceso Linde, se muestra en la figura 9.7. Después de la compresión, el gas es preenfriado a temperatura ambiente. Incluso puede ser posteriormente enfriado por refrigeración. Mientras más baja sea la temperatura del gas que entra a la válvula de estrangulamiento, mayor será la fracción de gas que sea licuada. Por ejemplo, si se evapora un refrigerante en el preenfriador a $-40(°F)$, se obtiene una temperatura inferior dentro de la válvula a la que se hubiera obtenido si el agua a $70(°F)$ fuera el medio de enfriamiento.

Bajo condiciones de estado estable, un balance de energía [ecuación (7.15)] alrededor del separador, la válvula y el enfriador, dan $\Delta(\dot{m}H)_{cf} = 0$, o

$$H_6 z + H_8(1 - z) = H_3 \tag{9.8}$$

en donde las entalpías están, para una unidad de masa de fluido, en las posiciones indicadas en la figura 9.7. El conocimiento de las entalpías permite solucionar la ecuación (9.8) para z, la fracción del gas que se ha licuado.

El diagrama de flujo para el proceso Claude, que se muestra en la figura 9.8, es el mismo que para el proceso de Linde, excepto que una máquina de expansión o

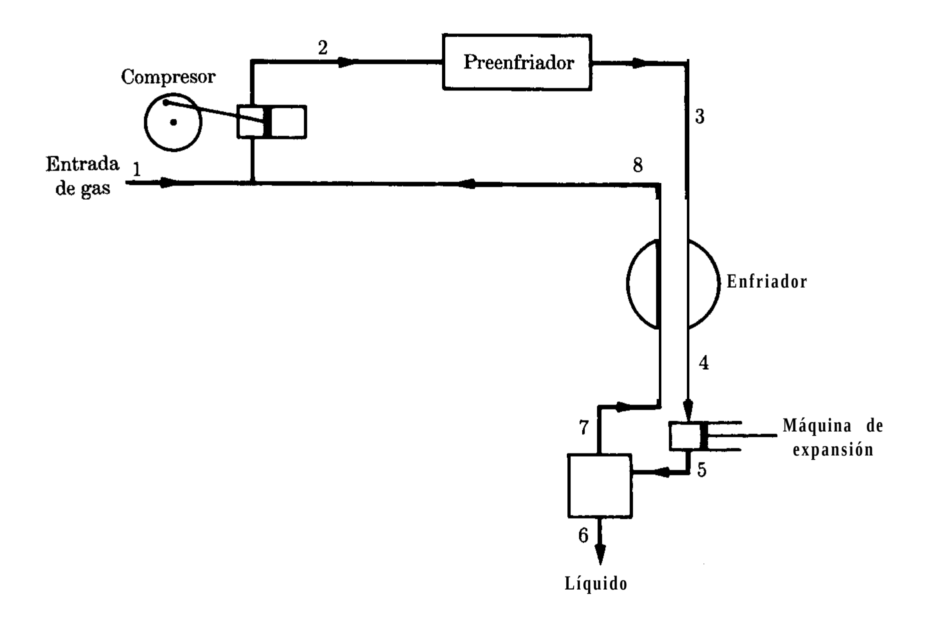


Figura 9.8: Proceso de licuefacción de Claude.

turbina remplaza a la válvula de estrangulamiento. El balance de energía se convierte en

$$H_6 z + H_8(1 - z) - W_s = H_3 \qquad (9.9)$$

en donde W_s es el trabajo de la máquina de expansión sobre la base de una masa unitaria de fluido que entra al enfriador en el punto 3. Si la máquina opera adiabáticamente, el trabajo está dado por la ecuación (7.33), la cual se convierte entonces en

$$W_s = (H_5 - H_4) \qquad (9.10)$$

Las ecuaciones (9.8) a (9.10) suponen que dentro del aparato no hay filtración de calor, proveniente del ambiente. Esto nunca puede ser exactamente cierto, y la filtración de calor puede ser significativa cuando las temperaturas son muy bajas, aun con equipo bien aislado.

Ejemplo 9.3 El gas natural, que se supondrá por ahora ser metano puro, es licuado en un proceso simple de Linde (figura 9.7). La compresión es a 60 bar y el preenfriamiento es a 300 K. El separador se mantiene a una presión de 1 bar, y el gas no licuado a esta presión deja el enfriador a 295 K. ¿Qué fracción del gas es licuado en el proceso, y cuál es la temperatura del gas a presión elevada que entra a la válvula de estrangulamiento?

SOLUCIÓN Los datos para el metano se dan en Perry y Green.[7] De la tabla de propiedades para metano sobrecalentado,

$$H_3 = 1140.0 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{(a 300 K y 60 bar)}$$

$$H_8 = 1188.9 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{(a 295 K y 1 bar)}$$

Por interpolación en la tabla de propiedades para el líquido y el vapor saturados, se encuentra para una presión de 1 bar que

$$T^{sat} = 111.45 \text{ K}$$
$$H_6 = 285.4 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{(líquido saturado)}$$
$$H_7 = 796.9 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{(vapor saturado)}$$

La solución de la ecuación (9.8) para z da

$$z = \frac{H_8 - H_3}{H_8 - H_6} = \frac{1188.9 - 1140.0}{1188.9 - 285.4} = 0.0541$$

Así, el 5.41% del gas que entra a la válvula de estrangulamiento emerge como líquido.

La temperatura del gas en el punto 4 se encuentra a partir de su entalpía, la cual se calcula por un balance de energía alrededor del enfriador:

$$(1)(H_4 - H_3) + (1 - z)(H_8 - H_7) = 0$$

La solución para H_4 y la sustitución de los valores conocidos da

$$H_4 = 1\,140.0 - (0.9459)(1\,188.9 - 796.9) = 769.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La interpolación en las tablas para el metano sobrecalentado a 60 bar proporciona la temperatura del gas que entra a la válvula de estrangulamiento a 206.5 K.

PROBLEMAS

9.1. Una máquina de Carnot está acoplada a un refrigerador de Carnot de modo que todo el trabajo producido por la máquina se utiliza en el refrigerador para la extracción del calor desde un depósito de calor a 0°C, a la velocidad de 35 kJ s^{-1}. La fuente de energía para la máquina de Carnot es un depósito de calor a 250°C. Si ambos dispositivos desechan calor al ambiente a 25°C, ¿cuánto calor absorbe la máquina de su depósito-fuente de calor?

Si el coeficiente real de desempeño del refrigerador es $\omega = 0.6\ \omega_{Carnot}$ y si la eficiencia térmica de la máquina es $\eta = 0.6\ \eta_{Carnot}$, ¿cuánto calor absorbe **la máquina de su** depósito-fuente de calor?

[7] R. H. Perry y D. Green, *op. cit.*, sec. 2.

9.2. Un sistema de refrigeración requiere 1.5 kW de energía para una velocidad de refrigeración de 4 kJ s^{-1}.

a) ¿Cuál es el coeficiente de desempeño?

b) ¿Cuánto calor es desechado en el condensador?

c) Si el rechazo de calor es a 40°C, ¿cuál es la menor temperatura que posiblemente puede mantener el sistema?

9.3. Un sistema convencional de refrigeración por compresión de vapor opera en el ciclo de la figura 9.1*b*. El refrigerante es tetrafluoroetano (tabla 9.1, figura 9.3). Para uno de los conjuntos siguientes de condiciones de operación, determine la velocidad de circulación del refrigerante, la velocidad de transferencia de calor en el condensador, el requerimiento de energía, el coeficiente de desempeño del ciclo y el coeficiente de desempeño de un ciclo de refrigeración de Carnot que opere entre los mismos niveles de temperatura.

a) Evaporación t = 30(°F); condensación t = 80(°F); η(compresor) = 0.79; velocidad de refrigeración = 600(Btu) $(s)^{-1}$

b) Evaporación t = 20(°F); condensación t = 80(°F); η(compresor) = 0.78; velocidad de refrigeración = 500(Btu) $(s)^{-1}$.

c) Evaporación t = 10(°F); condensación t = 80(°F); η(compresor) = 0.77; velocidad de refrigeración = 400(Btu) $(s)^{-1}$

d) Evaporación t = 0(°F); condensación t = 80(°F); η(compresor) = 0.76; velocidad de refrigeración = 300(Btu)$(s)^{-1}$.

e) Evaporación t = –10(°F); condensación t = 80(°F); η(compresor) = 0.75; velocidad de refrigeración = 200(Btu) $(s)^{-1}$.

9.4. Un sistema convencional de refrigeración por compresión de vapor opera en el ciclo de la figura 9.1*b*. El refrigerante es agua. Dados la evaporación t = 4°C, la condensación t = 34°C, η(compresor) = 0.76 y la velocidad de refrigeración = 1 200 kJ s^{-1}, determine la velocidad de circulación del refrigerante, la velocidad de transferencia de calor en el condensador, el requerimiento de energía, el coeficiente de desempeño del ciclo y el coeficiente de desempeño de un ciclo de refrigeración de Carnot que opera entre los mismo niveles de temperatura.

9.5. Un refrigerador con tetrafluoroetano (tabla 9.1, figura 9.3) como refrigerante, opera con una temperatura de evaporación de –15(°F) y una temperatura de condensación de 80(°F). El refrigerante líquido saturado del condensador fluye a través de una válvula de expansión al evaporador, del cual emerge como vapor saturado.

a) Para una velocidad de enfriamiento de 5(Btu)$(s)^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de circulación del refrigerante?

b) ¿En cuanto se debe reducir la velocidad de circulación si la válvula de estrangulamiento se remplazara por una turbina en la cual el refrigerante se expandiera isentrópicamente?

c) Suponga que el ciclo de ***a) se*** modifica por la inclusión de un intercambiador de calor a contracorriente entre el condensador y la válvula de estrangulamiento, en el cual el calor es transferido al vapor que regresa del evaporador. Si el líquido

del condensador entra al intercambiador a 80(°F) y si el vapor del evaporador entra al intercambiador a –15(°F) y 10 deja a 70(°F), ¿cuál es la velocidad de circulación del refrigerante?

d) Para cada uno de a), *b*) y c), determine el coeficiente de desempeño para la compresión isentrópica del vapor.

9.6. Un sistema de refrigeración por compresión de vapor es convencional excepto por el hecho de la instalación necesaria de un intercambiador de calor a contracorriente para subenfriar el líquido del condensador por intercambio de calor con la corriente de vapor del evaporador. La diferencia mínima de temperatura para la transferencia de calor es 10(°F). El refrigerante es tetrafluoroetano (tabla 9.1, figura 9.3), la evaporación es a 20(°F) y la condensación a 80(°F). La carga de calor en el evaporador es 2 000(Btu)$(s)^{-1}$. Si la eficiencia del compresor es 75 %, ¿cuál es el requerimiento de energía?

¿Cómo se puede comparar este resultado con la energía requerida por el compresor si el sistema opera sin el intercambiador de calor? Compare las velocidades de circulación del amoniaco para los dos casos.

9.7. Considere el ciclo de refrigeración por compresión de vapor de la figura 9.1*b* con tetrafluoroetano como refrigerante (tabla 9.1, figura 9.3). Si la temperatura de evaporación es 10(°F), demuestre el efecto de la temperatura de condensación sobre cl coeficiente de desempeño haciendo los cálculos para las temperaturas de condensación de 60, 80, y 100(°F).

a) Suponga una compresión isentrópica del vapor.

b) Suponga una eficiencia del compresor de 75 %.

9.8. Se usa una bomba de calor para calentar una casa en invierno y enfriarla en verano. Durante el invierno, el aire del exterior sirve como una fuente de calor abaja temperatura; durante el verano, actúa como un pozo de calor a temperatura alta. La velocidad de transferencia de calor a través de las paredes y el techo de la casa es 0.75 kJ s^{-1} por cada °C de diferencia de temperatura entre el interior y cl exterior de la casa, en verano e invierno. El motor de la bomba de calor está calibrado a 1.5 kW. Determine la temperatura exterior mínima para la cual la temperatura de la casa se puede mantener a 20°C durante el invierno y la temperatura exterior máxima para la cual la casa se puede mantener a 25°C durante el verano.

9.9. El aire seco es suministrado por un compresor y el sistema de preenfriamiento al enfriador de un sistema de Linde de aire líquido (figura 9.7), a 180 bar y 300 K. El aire a presión baja deja el enfriador auna temperatura 6°C inferior a la temperatura del aire que entra a presión alta. El separador opera a 1 bar, y el producto es líquido saturado a esta presión. ¿Cuál es la fracción máxima del aire que entra al enfriador y que puede ser licuado? Las propiedades termodinámicas del aire se dan en R. H. Perry *y* D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., Sec. 2, McGraw-Hill, Nueva York, 1996.

9.10. Vuelva a trabajar sobre el problema anterior para aire que entra a 200 bar y es preenfriado a 240 K por refrigeración externa.

9.11. Se publica un anuncio en un periódico rural para una unidad de una vaquería que combina un enfriador de leche con un calentador de agua. Desde luego la leche debe

ser refrigerada, y se requiere agua caliente para fines de lavado. El establo está equipado con un refrigerador eléctrico convencional enfriado por aire y un calentador de agua de resistencia eléctrica. Se dice que la nueva unidad proporciona tanto la refrigeración necesaria como el agua caliente que se requiere, a un costo de electricidad aproximadamente igual al del funcionamiento del refrigerador en la instalación usual. Para valorar esta afirmación, compare dos unidades de refrigeración: la unidad que se anuncia toma 50 000(Btu)$(h)^{-1}$ del enfriador de leche a 30(°F) y desecha calor a través de un condensador a 150(°F) para elevar la temperatura del agua de 56 a 146(°F). La unidad convencional toma la misma cantidad de calor del mismo enfriador de leche a 30(°F) y desecha calor a través de un condensador enfriado por aire a 120(°F); además, la misma cantidad de agua es calentada eléctricamente de 56 a 146(°F). Estime los requerimientos ***totales*** de energía para los dos casos, asumiendo que el trabajo real en ambos es 50% mayor que el requerido por los refrigeradores de Carnot que operan a las temperaturas dadas.

CAPÍTULO 10

TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES: TEORÍA

En el capítulo 6 se habló de las propiedades termodinámicas de fluidos de composición constante. Sin embargo, muchas de las aplicaciones de la termodinámica a la ingeniería química se hacen a los sistemas en donde gases o líquidos de componentes múltiples experimentan cambios en su composición como resultado de procesos de mezcla o de separación, por la transferencia de especies de una fase a la otra o por alguna reacción química. Las propiedades de tales sistemas dependen de la composición, así como de la temperatura y la presión.

Por consiguiente, la primera tarea en este capítulo es desarrollar una relación de propiedades fundamentales para las soluciones homogéneas de composición variable. Entonces se introduce una nueva clase de propiedades termodinámicas conocidas como ***propiedades parciales.*** La definición matemática de estas magnitudes les da todas las características de las propiedades de las especies individuales, tal como existen en solución. Por ejemplo, en una solución líquida de etanol y agua se habla del volumen molar parcial del etanol y del volumen molar parcial del agua en la solución, y sus valores son diferentes, en general, de los volúmenes molares de etanol puro y de agua pura a la misma temperatura y presión.

Una propiedad parcial, de importancia fundamental debido a su aplicación en equilibrios de fase y de reacción química, es el potencial químico. También son útiles las relaciones de las propiedades válidas para mezclas de gases ideales, las cuales conducen al desarrollo de los conceptos de fugacidad y de solución ideal.

Por último, se presenta un tratamiento general de una clase de propiedades de solución, conocidas como propiedades en exceso. La energía de Gibbs en exceso y una propiedad relacionada con ella, el coeficiente de actividad, tienen interés particular en el equilibrio vaporilíquido.

10.1 Relación de propiedades fundamentales

La ecuación (6.6) expresa la relación básica que asocia la energía de Gibbs con la temperatura y la presión en cualquier sistema cerrado:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \tag{6.6}$$

Se aplica esta ecuación al caso de un fluido en una sola fase que no experimenta ninguna reacción química. Este sistema cerrado es, entonces, de composición constante, y se puede escribir de inmediato que

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} = nV \qquad y \qquad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} = -nS$$

en donde el subíndice n indica que el número de moles de *todas* las especies químicas se mantiene constante.

Ahora se puede tratar el caso más general de un sistema *abierto* de una sola fase que puede intercambiar materia con el ambiente que lo rodea. La energía total de Gibbs nG es aún una función de T y P. Dado que el material puede ser tomado de o añadido al sistema, ahora nG es también una función del número de moles de las especies químicas existentes. Así

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots)$$

en donde las n_i son el número de moles de las especies. El diferencial total de nG es

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

en donde la suma se da sobre todas las especies existentes, y el subíndice n_j indica que todos los números de moles, excepto el iésimo, se mantienen constantes. Como se muestra arriba, se puede remplazar las dos primeras derivadas parciales por (nV) y $-(nS)$:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

La derivada de nG con respecto al número de moles de las especies i tiene una significación especial, y se le dan su símbolo y nombre propios. Así, se define el ***potencial químico*** de la especie i en la mezcla como

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{10.1}$$

Expresada en términos de μ_i, la ecuación general para ***d(nG)* es**

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i \, dn_i \tag{10.2}$$

La ecuación (10.2) es la relación de propiedades fundamentales para los sistemas de fluidos de una sola fase, de masa y composición constante o variable; es la ecuación fundamental sobre la cual se construye la estructura de la termodinámica de las soluciones. Se puede escribir para el caso especial de un mol de solución, en cuyo caso $n = 1$ y las n_i se remplazan por las fracciones mol x_i:

$$dG = V\,dP - S\,dT + \sum \mu_i \, dx_i \tag{10.3}$$

Por consiguiente,

$$G = G(T, P, x_1, x_2, \ldots, x_i, \ldots)$$

una expresión que exhibe las relaciones funcionales de la energía molar de Gibbs con sus variables canónicas, ***T, P*** y $\{x_i\}$. La ecuación (6.10) es un caso especial de la ecuación (10.3), aplicable a una solución de composición constante. Aunque las n_i de la ecuación (10.2) son todas ellas variables independientes, esto no es cierto para las x_i en la ecuación (10.3), porque su suma debe ser la unidad: $\sum_i x_i = 1$. Esto evita ciertas operaciones matemáticas que dependen de la independencia de las variables. A pesar de ello, la ecuación (10.3) significa que

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} \tag{10.4}$$

y que

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,x} \tag{10.5}$$

Otras propiedades de la solución se encuentran en las definiciones; la entalpía, por ejemplo, a partir de $H = G + TS$. Así se puede ver nuevamente que siempre que la energía de Gibbs se exprese como una función de sus variables canónicas, juega el papel de una función generadora, proporcionando los medios para el cálculo de todas las otras propiedades termodinámicas mediante operaciones matemáticas sencillas (diferenciación y álgebra elemental).

10.2 Potencial químico como criterio para el equilibrio de fases

Considere un sistema cerrado que consiste en dos fases en equilibrio. Dentro de este sistema *cerrado* cada una de las fases individuales es un sistema ***abierto,*** libre

para transferir masa al otro. La ecuación (10.2) se puede escribir, por consiguiente, para cada fase:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha\, dP - (nS)^\alpha\, dT + \sum \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta\, dP - (nS)^\beta\, dT + \sum \mu_i^\beta\, dn_i^\beta$$

en donde los subíndices α y β identifican las fases. Al escribir estas expresiones se ha supuesto que, en el equilibrio, ***T*** y ***P*** son uniformes a través de todo el sistema. El cambio en la energía total de Gibbs del sistema de dos fases es la suma de estas ecuaciones. Cuando cada propiedad del sistema total se expresa por una ecuación de la forma

$$nM = (nM)^\alpha + (nM)^\beta$$

esta suma está dada por

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta\, dn_i^\beta$$

Dado que el sistema de dos fases está cerrado, la ecuación (6.6) también debe ser válida. La comparación de las dos ecuaciones muestra que en el equilibrio

$$\sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta\, dn_i^\beta = 0$$

Los cambios dn_i^α y dn_i^β son el resultado de la transferencia de masa entre las fases, y la conservación de la masa requiere que

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

Por consiguiente,

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\, dn_i^\alpha = 0$$

Dado que las dn_i^α son independientes y arbitrarias, la única forma en la que el lado izquierdo de esta ecuación puede, en general, ser cero, es que cada uno de los términos entre paréntesis, separadamente, sea cero. Es decir,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

en donde N es el número de especies existentes en el sistema. Aunque aquí no se da, una derivación más comprensible muestra (como se había supuesto) que ***T* y *P*** deben ser las mismas para las dos fases en equilibrio.

Considerando sucesivamente pares de fases, se puede generalizar fácilmente para más de dos fases la igualdad de los potenciales químicos; el resultado para π fases es

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{10.6}$$

Así, múltiples fases a la misma ***T*** y ***P*** están en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases.

La aplicación de la ecuación (10.6) a problemas específicos de equilibrio de fases (capítulos 11-14) requiere el uso de ***modelos*** del comportamiento de soluciones, los cuales proporcionan expresiones para G o para las μ_i como funciones de la temperatura, la presión y la composición. Las más simples de éstas, la mezcla de gases ideales y la solución ideal, se tratan en las secciones 10.4 y 10.8 de este capítulo.

10.3 Propiedades parciales

La definición del potencial químico mediante la ecuación (10.1) como la derivada de nG con respecto al número de moles, sugiere que tales derivadas pueden ser de uso particular en la termodinámica de las soluciones. Así, se escribe

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{10.7}$$

Esta ecuación define la ***propiedad*** molar ***parcial*** $\bar{M}_i$ de las especies i en solución, en donde $\bar{M}_i$ puede representar la energía interna molar parcial $\bar{U}_i$, la entalpía molar parcial $\bar{H}_i$, la entropía molar parcial $\bar{S}_i$, la energía de Gibbs molar parcial $\bar{G}_i$, etc. Es una ***función de respuesta*** que representa el cambio de la propiedad total nM debido a la adición, a ***T*** y ***P*** constantes, de una cantidad diferencial de especies i a una cantidad finita de solución.

La comparación de la ecuación (10.1) con la ecuación (10.7) escrita para la energía de Gibbs, muestra que el potencial químico y la energía de Gibbs molar parcial son idénticas: o sea,

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \tag{10.8}$$

Ejemplo 10.1 Por definición, el volumen molar parcial es

$$\bar{V}_i \equiv \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{A}$$

¿Qué interpretación física se puede dar a esta ecuación?

SOLUCIÓN Considere un vaso abierto que contiene una mezcla equimolar de alcohol y agua. La mezcla ocupa un volumen total nV a la temperatura ambiente T y a la presión atmosférica P. Ahora añada a esta solución una gota de agua pura, también a T y P, que contenga Δn_w moles y mezcle bien en la solución, dejando un tiempo suficiente para el intercambio de calor de modo que el contenido del vaso regrese a la temperatura inicial. ¿Cuál es el cambio de volumen de la solución en el vaso? Se puede suponer que el volumen se incrementa en una cantidad igual al volumen añadido de agua, o sea $V_w \Delta n_w$, donde V_w es el volumen molar del agua pura a T y P. Si esto fuera cierto, se tendría

$$\Delta(nV) = V_w \Delta n_w$$

Sin embargo, experimentalmente se encuentra que el valor real de $\Delta(nV)$ es ligeramente menor que el dado por esta ecuación. Evidentemente, el volumen molar *efectivo* del agua añadida en la solución es menor que el volumen molar del agua pura a las mismas T y P. Si se designa el volumen molar efectivo en solución por $\widetilde{V}_w$, se puede escribir

$$\Delta(nV) = \widetilde{V}_w \Delta n_w \tag{B}$$

o bien

$$\widetilde{V}_w = \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w} \tag{C}$$

Si este volumen molar efectivo puede representar las propiedades de las especies i en la solución equimolar original, se debe basar sobre datos para una solución de esta composición. No obstante, en el proceso descrito, se agrega una gota finita de agua a la solución equimolar, ocasionando un cambio pequeño pero finito en la composición. Sin embargo, se debe considerar el caso límite para el cual $\Delta n_w \to 0$. Entonces, la ecuación (C) se convierte en

$$\widetilde{V}_w = \lim_{\Delta n_w \to 0} \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w} = \frac{d(nV)}{dn_w}$$

Dado que T, P y n_a (número de moles de alcohol) son constantes, esta ecuación se escribe más apropiadamente como

$$\widetilde{V}_w = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_w}\right]_{P,T,n_a}$$

La comparación con la ecuación *(A)* muestra que el volumen molar efectivo $\widetilde{V}_w$ es el volumen molar parcial $\bar{V}_w$ del agua en solución, esto es, el grado de cambio del volumen total de la solución con n_w a T, P y n_a constantes. La ecuación *(B)*, escrita para la adición de dn_w moles de agua a la solución, se convierte entonces en

$$d(nV) = \bar{V}_w \, dn_w \tag{D}$$

Cuando $\widetilde{V}_w$ se considera **la** propiedad molar del agua **como existe en la solución,** el cambio de volumen total $d(nV)$ es meramente esta propiedad molar multiplicada por el número adicionado de moles de agua.

Si se añaden dn_w moles de agua a un volumen de agua pura, entonces es razonable esperar que el cambio de volumen del sistema esté dado por

$$d(nV) = V_w\, dn_w \qquad (E)$$

en donde V_w es el volumen molar-del agua pura a *T y* **P.** La comparación de las ecuaciones **(D)** y *(E)* indica que $\widetilde{V}_w = V_w$ cuando la "solución" es agua pura.

La definición de una propiedad molar parcial, ecuación (10.7), proporciona el medio para calcular las propiedades parciales a partir de los datos de propiedades de la solución. En esta definición está implícita otra ecuación igualmente importante, que permite lo inverso, esto es, el cálculo de las propiedades de la solución a partir del conocimiento de las propiedades parciales. La derivación de esta ecuación parte de la observación de que las propiedades termodinámicas de una fase homogénea son funciones de la temperatura, la presión y el número de moles de las especies individuales comprendidas en la fase. Por consiguiente, para una propiedad termodinámica M se puede escribir[1]

$$nM = M(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots)$$

La diferencial total de nM *es*

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

en donde el subíndice n indica que ***todos*** los números de mol se mantienen constantes, y el subíndice n_j, que todos los números de mol, ***con excepción de*** n_i, se mantienen constantes. Debido a que las dos primeras derivadas parciales a la derecha se han evaluado a n constante y debido a que la derivada parcial del último término está dada por la ecuación (10.7), esta ecuación se puede escribir

$$d(nM) = n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \overline{M}_i\, dn_i \qquad (10.9)$$

en donde el subíndice x indica diferenciación a una composición constante.

Dado que $n_i = x_i n$,

$$dn_i = x_i\, dn + n\, dx_i$$

[1] **La sola funcionalidad no hace que un conjunto de variables sean variables *canónicas*. Solamente hay variables canónicas para *G*.**

Sustituyendo dn_i por esta expresión y sustituyendo $d(nM)$ por la identidad

$$d(nM) \equiv n\,dM + M\,dn$$

se escribe la ecuación (10.9) como

$$n\,dM + M\,dn = n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \overline{M}_i(x_i\,dn + n\,dx_i)$$

Cuando los términos que contienen a n se reúnen y se separan de los que contienen a dn, esta ecuación se convierte en

$$\left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i \overline{M}_i\,dx_i\right]n + \left[M - \sum_i x_i\overline{M}_i\right]dn = 0$$

Para su aplicación, se tiene la libertad de escoger un sistema de cualquier dimensión, como se representa por n, y escoger cualquier variación en esa magnitud, como se representa por dn. Así, n y dn son independientes y arbitrarias. La única forma para que el lado izquierdo de esta ecuación pueda ser cero, en general, es que *cada* término entre paréntesis sea cero. Por consiguiente, se tiene

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \overline{M}_i dx_i \qquad (10.10)$$

y

$$\boxed{M = \sum_i x_i\overline{M}_i} \qquad (10.11)$$

La multiplicación de la ecuación (10.11) por n da la expresión alternativa

$$\boxed{nM = \sum_i n_i\overline{M}_i} \qquad (10.12)$$

La ecuación (10.10) es, de hecho, justamente un caso especial de la ecuación (10.9), obtenida ajustando $n = 1$, lo cual también hace que $n_i = x_i$. Las ecuaciones (10.11) y (10.12), por otro lado, son nuevas y vitales. Conocidas como relaciones *de actividad o adicionabilidad*, permiten el cálculo de propiedades de una mezcla a partir de las propiedades parciales, jugando un papel opuesto al de la ecuación (10.7), la cual proporciona lo necesario para el cálculo de las propiedades parciales a partir de las propiedades de una mezcla.

Una ecuación más importante, proviene directamente de las ecuaciones (10.10) y (10.11). Dado que la ecuación (10.11) es una expresión general para M, la diferenciación proporciona una expresión general para dM:

$$dM = \sum_i x_i \, d\bar{M}_i + \sum_i \bar{M}_i \, dx_i$$

La comparación de esta ecuación con la ecuación (10. 10), otra ecuación general para dM, da la ***ecuación de Gibbs/Duhem***:[2]

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i \, d\bar{M}_i = 0 \qquad (10.13)$$

Esta ecuación se debe satisfacer para todos los cambios en P, T y las $\bar{M}_i$, causados por los cambios de estado en una fase homogénea. Para el importante caso especial de cambios a T y P constantes, se simplifica a

$$\sum x_i \, d\bar{M}_i = 0 \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \qquad (10.14)$$

La ecuación (10.11) implica-que una propiedad molar de solución es dada como la suma de sus partes y que $\bar{M}_i$ es la propiedad molar de la especie i, tal como existe en solución. Esta es una interpretación apropiada siempre que se comprenda que la ecuación de definición para $\bar{M}_i$, ecuación (10.7), es una fórmula de desglose que asigna ***arbitrariamente*** a cada especie i una parte de la propiedad de la mezcla, sujeta a las restricciones de la ecuación (10.11).[3]

Los constituyentes de una solución están, de hecho, entremezclados íntimamente, y debido a las interacciones moleculares no pueden tener sus particulares propiedades. A pesar de ello, las propiedades molares parciales, según han sido definidas por la ecuación (10.7), tienen todas las características de las propiedades de las especies individuales, tal como existen en la solución. Así, para todos los objetivos prácticos se pueden asignar como valores de propiedad a las especies individuales.

Las propiedades de las soluciones representadas por el símbolo M pueden estar sobre una base de masa unitaria así como sobre la base de un mol. Las ecuaciones que relacionan las propiedades de la solución son las mismas en forma para cualquier base; sólo se remplazan las varias n que representan moles por las m que representan masas, y se habla de propiedades *específicas* parciales más que de propiedades *molares* parciales. A fin de acomodarse a cualquiera de los dos casos, generalmente se habla sólo de propiedades parciales.

[2]Pierre-Maurice-Marie Duhem (1861-1916), físico francés.

[3]Otras ecuaciones desglosantes, las cuales hacen asignaciones diferentes de la propiedad de la mezcla, son posibles y son igualmente válidas.

Dado que aquí tienen interés principal las propiedades de las soluciones, se representan las propiedades molares (o por unidad de masa) de la solución por el símbolo M. Las propiedades parciales se indican por una sobrebarra, con un subíndice para identificar a la especie; el símbolo es, por consiguiente, $\bar{M}_i$. Además, se necesita un símbolo para las propiedades de las especies individuales como existen en el estado pum a la T y la P de la solución. Estas propiedades molares (o por unidad de masa) se identifican solamente con un subíndice y el símbolo es M_i. En resumen, las tres clases de propiedades utilizadas en la termodinámica de una solución se identifican por el simbolismo siguiente:

Propiedades de la solución	M,	por ejemplo: U, H, S, G
Propiedades parciales	$\bar{M}_i$,	por ejemplo: $\bar{U}_i$, $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i$, $\bar{G}_i$
Propiedades de especies puras	M_i,	por ejemplo: U_i, H_i, S_i, G_i

Las ecuaciones para las propiedades parciales siempre se pueden derivar de una ecuación para la propiedad de la solución como una función de la composición, por aplicación directa de la ecuación (10.7). Para los sistemas binarios, sin embargo, un procedimiento alterno puede ser más conveniente. Escrita para una solución binaria, la relación de adicionabilidad, la ecuación (10.11), se convierte en

$$M = x_1\bar{M}_1 + x_2\bar{M}_2 \qquad (A)$$

de donde

$$dM = x_1\,d\bar{M}_1 + \bar{M}_1\,dx_1 + x_2\,d\bar{M}_2 + \bar{M}_2\,dx_2 \qquad (B)$$

Cuando se sabe que M es una función de x_1 a T y P constantes, la forma apropiada de la ecuación de Gibbs/Duhem es la ecuación (10.14), expresada aquí como

$$x_1\,d\bar{M}_1 + x_2\,d\bar{M}_2 = 0 \qquad (C)$$

Dado que $x_1 + x_2 = 1$, se deduce que $dx_1 = -dx_2$. Eliminando dx_2 en favor de dx_1, en la ecuación (B) y combinando el resultado con la ecuación (C), se tiene

$$dM = \bar{M}_1\,dx_1 - \bar{M}_2\,dx_1$$

o

$$\frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2 \qquad (D)$$

Eliminando $\bar{M}_2$ de las ecuaciones (A) y (D), y resolviendo para $\bar{M}_1$, se obtiene

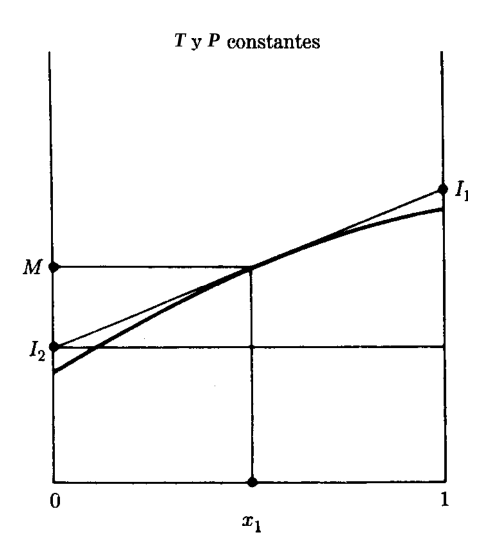


Figura 10.1: Construcción gráfica del ejemplo 10.2.

$$\boxed{\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}} \tag{10.15}$$

En una forma semejante, la eliminación de $\bar{M}_1$ y la resolución para $\bar{M}_2$ da

$$\boxed{\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}} \tag{10.16}$$

Así, para sistemas binarios, las propiedades parciales se calculan fácilmente en forma directa a partir de una expresión para. la propiedad de solución como función de composición a T y P constantes. Las ecuaciones correspondientes para sistemas multicomponentes son mucho más complejas, y se dan con detalle por Ván Ness y Abbott.[4]

Ejemplo 10.2 Describa una interpretación gráfica de las ecuaciones (10.15) y (10.16).

SOLUCIÓN En la figura 10.1 se presenta una gráfica representativa de M contra x_1 para un sistema binario. Los valores de la derivada dM/dx_1 se dan por las pendientes de las líneas trazadas tangentes a la curva de M contra x_1. Una de esas líneas trazadas tangente a un valor en particular de x_1 se muestra en la figura 10.1. Sus intercepciones con las fronteras de la figura, a x_1 = 1 y x_1 = 0, se identifican como

[4] H. C. Van Ness y M. M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria,* pp. 46-54, McGraw-Hill, Nueva York, 1982.

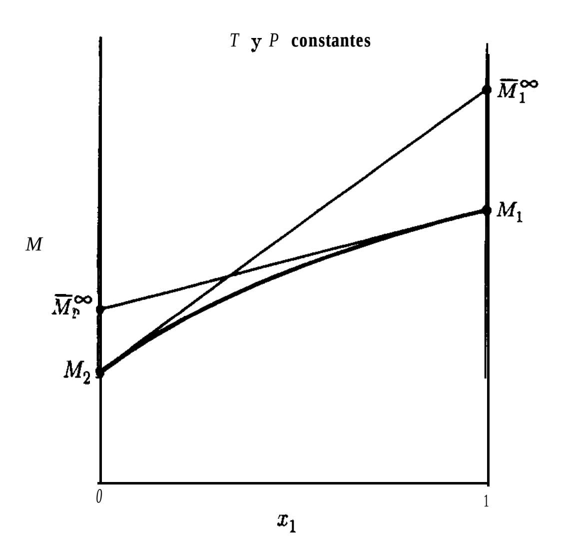


Figura 10.2: Valores de dilución al infinito de propiedades parciales.

I_1 e I_2. Como es evidente en la figura, se pueden escribir dos expresiones equivalentes para la pendiente de esta línea:

$$\frac{dM}{dx_1} = \frac{M - I_2}{x_1 - 0} \qquad \text{y} \qquad \frac{dM}{dx_1} = \frac{I_1 - I_2}{1 - 0} = I_1 - I_2$$

Resolviendo la primera ecuación para I_2 y la segunda para I_1 (con la eliminación de I_2), se tiene

$$I_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \qquad \text{y} \qquad I_1 = M + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1}$$

La comparación de estas expresiones con las ecuaciones (10.15) y (10.16) muestra que

$$I_1 = \bar{M}_1 \qquad \text{y} \qquad I_2 = \bar{M}_2$$

Así, la intercepción de la tangente da directamente los valores de las dos propiedades parciales. Estas intercepciones desde luego se corren a medida que el punto de tangencia se mueve a lo largo de la curva, y los valores limitantes se indican por las construcciones que se muestran en la figura 10.2. La tangente trazada a $x_1 = 0$ (especie pura 2) da $\bar{M}_2 = M_2$, consistente con la conclusión a la que se llegó en el ejemplo 10.1, considerando la propiedad parcial de una especie pura. La intercepción opuesta, da $\bar{M}_1 = \bar{M}_1^\infty$, la propiedad parcial de la especie 1 cuando está presente a una *dilución* infinita ($x_1 = 0$). Un comentario similar se aplica a la tangente dibuja-

da en $x_1 = 1$ (especie pura 1). En este caso, $\bar{M}_1 = M_1$ y $\bar{M}_2 = \bar{M}_2^\infty$, puesto que la especie 2 está presente a dilución infinita ($x_1 = 1, x_2 = 0$).

Ejemplo 10.3 En un laboratorio surge la necesidad de preparar 2 000 cm^3 de un anticongelante que consiste en una solución al 30 por ciento mol de metanol en agua. ¿Qué volúmenes de metanol puro y de agua pura a 25°C se deben mezclar para formar 2 000 cm^3 de anticongelante, también a 25°C? Los volúmenes molares parciales para el metanol y el agua en una solución de metanol a 30 por ciento mol a 25°C son:

$$\text{Metanol}(1): \quad \bar{V}_1 = 38.632 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$
$$\text{Agua}(2): \quad \bar{V}_2 = 17.765 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para las especies puras a 25°C:

$$\text{Metanol}(1): \quad V_1 = 40.727 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$
$$\text{Agua}(2): \quad V_2 = 18.068 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

SOLUCIÓN La ecuación (10.11) escrita para el volumen de una solución binaria es

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

Se conocen todas las cantidades a la derecha, y se calcula el volumen molar de la solución anticongelante:

$$V = (0.3)(38.632) + (0.7)(17.765) = 24.025 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

El volumen total de la solución que se requiere es

$$V^t = nV = 2\,000 \text{ cm}^3$$

Así, el número total requerido de moles es

$$n = \frac{V^t}{V} = \frac{2\,000}{24.025} = 83.246 \text{ mol}$$

De éstas, el 30 por ciento es metanol y el 70 por ciento es agua:

$$n_1 = (0.3)(83.246) = 24.974 \text{ mol}$$
$$n_2 = (0.7)(83.246) = 58.272 \text{ mol}$$

El volumen de cada especie pura es $V_i^t = n_i V_i$, así

$$V_1^t = (24.974)(40.727) = 1017 \text{ cm}^3$$
$$V_2^t = (58.272)(18.068) = 1053 \text{ cm}^3$$

Los valores de $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$ y V para la solución binaria de metanol (1) agua (2) a 25°C se han puesto en una gráfica en la figura 10.3 como funciones de x_1. La línea

trazada tangente a la curva V contra x_1, a $x_1 = 0.3$ ilustra el procedimiento por el cual se-obtienen los valores de $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$. Nótese que la curva para $\bar{V}_1$ se hace horizontal $(d\bar{V}_1/dx_1 = 0)$ a $x_1 = 1$ y que la curva para $\bar{V}_2$ se hace horizontal a $x_1 = 0$ o a $x_2 = 1$. Éste es un requerimiento de la ecuación (10.14), la ecuación de Gibbs/Duhem, la cual se convierte en

$$x_1\, d\bar{V}_1 + x_2\, d\bar{V}_2 = 0$$

La división de esta ecuación por dx_1 y su reacomodamiento da

$$\frac{d\bar{V}_1}{dx_1} = -\frac{x_2}{x_1}\frac{d\bar{V}_2}{dx_1}$$

Este resultado muestra que las pendientes $d\bar{V}_1/dx_1$ y $d\bar{V}_2/dx_1$ deben ser de signos opuestos. Cuando $x_1 = 1$, $x_2 = 0$ y $d\bar{V}_1/dx_1 = 0$, dado que $d\bar{V}_2/dx_1$ permanece finita. Cuando $x_1 = 0$, $x_2 = 1$ y $d\bar{V}_2/dx_1 = 0$. Las curvas para $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ de la figura 10.3 parecen ser horizontales en *ambos* extremos; ésta es una peculiaridad del sistema considerado.

Para una solución ideal, tratada con detalle en la sección 10.8, los volúmenes molares parciales de las especies en solución son iguales a los volúmenes molares de las especies a las mismas T y P. En este caso, la relación de adicionabilidad se convierte en

$$V^{id} = x_1V_1 + x_2V_2$$

lo cual implica una relación lineal entre V^{id} y x_1:

$$V^{id} = (V_1 - V_2)x_1 + V_2$$

Cuando el sistema metanol/agua se considera como solución ideal, la relación V contra x_1 está representada por la línea recta punteada. que se muestra en la figura 10.3, la cual conecta los volúmenes de las especies puras (V_1 a $x_1 = 1$ y V_2 a $x_1 = 0$). Para el problema específico aquí planteado. el uso de V_1 y V_2 en lugar de las propiedades parciales produce

$$V_1^t = 983 \qquad V_2^t = 1017 \text{ cm}^3$$

Ambos valores son aproximadamente 3.4 por ciento menores.

Ejemplo 10.4 La entalpía de un sistema líquido binario de las especies 1 y 2 a T y P fijas está representada por la ecuación

$$H = 400x_1 + 600x_2 + x_1x_2(40x_1 + 20x_2)$$

en donde H está en J mol^{-1}. Determine las expresiones para $\bar{H}_1$ y $\bar{H}_2$ como funciones de x_1, los valores numéricos para las entalpías de las especies puras, H_1 y H_2, y los valores numéricos para las entalpías parciales a dilución infinita $\bar{H}_1^\infty$ y $\bar{H}_2^\infty$.

SOLUCIÓN Sustituyendo x_2 por $1 - x_1$ en la ecuación dada para H, se tiene

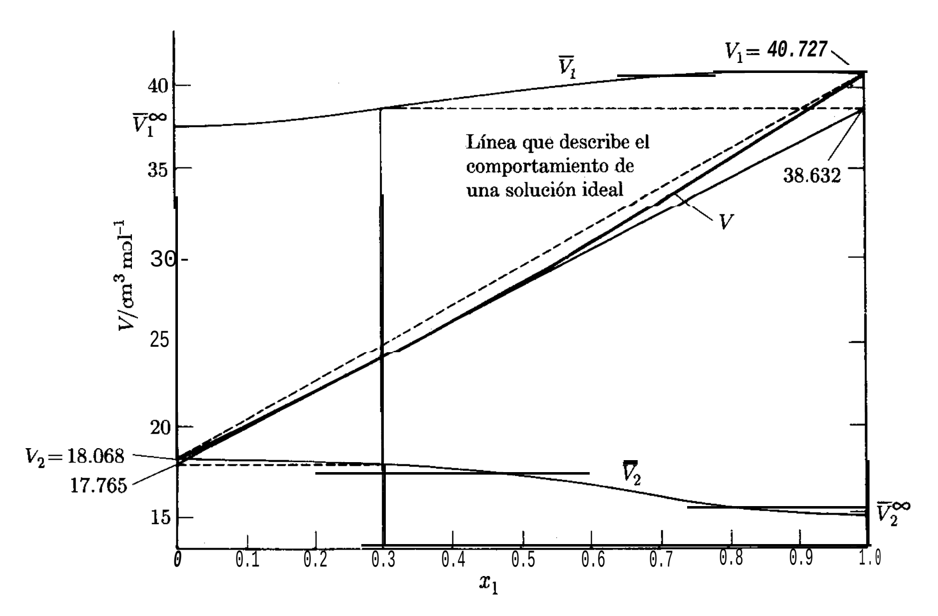


Figura 10.3: Volúmenes molares para metanol(1)/agua(2) a 25°C y l(atm).

$$H = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 \qquad (A)$$

de donde

$$\frac{dH}{dx_1} = -180 - 60x_1^2$$

Mediante la ecuación (10.15),

$$\overline{H}_1 = H + x_2 \frac{dH}{dx_1}$$

La sustitución para H y dH/dx_1 da

$$H_1 = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 - 180x_2 - 60x_1^2 x_2$$

Sustituyendo x_2 por $1 - x_1$ y simplificando, se obtiene

$$H_1 = 420 - 60x_1^2 + 40x_1^3 \qquad (B)$$

En forma semejante, de la ecuación (10.16)

$$\overline{H}_2 = H - x_1 \frac{dH}{dx_1}$$

de donde

$$H_2 = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 + 180x_1 + 60x_1^3$$

O bien

$$H_2 = 600 + 40x_1^3 \tag{C}$$

Podría igualmente haberse empezado con la ecuación para H. Con dH/dx_1, una derivada *total*, x_2 no es constante. Dado que $x_2 = 1 - x_1$, $dx_2/dx_1 = -1$. La diferenciación de la ecuación dada para H da, por consiguiente,

$$\frac{dH}{dx_1} = 400 - 600 + x_1x_2(40 - 20) + (40x_1 + 20x_2)(-x_1 + x_2)$$

Cuando x_2 se remplaza por $1 - x_1$, esto se reduce a la expresión obtenida con anterioridad.

Resulta un valor numérico para H_1 cuando se sustituye $x_1 = 1$ ya sea en la ecuación *(A)* o (B). Ambas ecuaciones producen $H_1 = 400$ J mol^{-1}. De modo similar se encuentra H_2 ya sea de la ecuación *(A)* o (C) cuando $x_1 = 0$. El resultado es $H_2 =$ 600 J mol^{-1}. Los valores de dilución infinita $\bar{H}_1^\infty$ y $\bar{H}_2^\infty$ se encuentran de las ecuaciones (B) y (C) cuando $x_1 = 0$ en la ecuación (B) y $x_1 = 1$ en la ecuación (C). Los resultados son

$$\bar{H}_1^\infty = 420 \quad y \quad \bar{H}_2^\infty = 640 \text{ J mol}^{-1}$$

Ahora se muestra cómo las propiedades parciales están relacionadas una con la otra. Dado que por la ecuación (10.8) $\mu_i = \bar{G}_i$, se puede escribir la ecuación (10.2) como

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \bar{G}_i \, dn_i \tag{10.17}$$

La aplicación del criterio de exactitud, ecuación (6.12), a esta ecuación, da la relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} \tag{6.16}$$

más las dos ecuaciones adicionales

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial (nS)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

Y

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

en donde el subíndice n indica constancia de todas las n_i y, por consiguiente, de la composición, y el subíndice n_j indica que todos los números de mol con excepción del iésimo se mantienen constantes. En vista de la ecuación (10.7), estas dos últimas ecuaciones se escriben más sencillamente como

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\overline{S}_i \qquad (10.18)$$

Y

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \overline{V}_i \qquad (10.19)$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo del efecto de la temperatura y la presión sobre la energía parcial de Gibbs (o potencial químico). Son propiedades parciales análogas de las ecuaciones (10.4) y (10.5). Más aún, para cualquier ecuación que proporciona una relación *lineal* entre las propiedades termodinámicas de una solución de *composición constante,* existe una ecuación que conecta las propiedades parciales correspondientes de cada especie en la solución. Se demostrará esto mediante el ejemplo.

Considere la ecuación que define la entalpía,

$$H = U + PV \qquad (2.5)$$

Para n moles,

$$nH = nU + P(nV)$$

La diferenciación con respecto a n_i a T, P y n_j constantes, produce

$$\left[\frac{\partial (nH)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial (nU)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} + P\left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

De la ecuación (10.7), se convierte en

$$H_i = U_i + P\overline{V}_i$$

la cual es la propiedad parcial análoga a la ecuación (2.5).

En una solución de composición constante, $\bar{G}_i$ es una función de P y T. Por consiguiente, se puede escribir

$$d\bar{G}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

Como resultado de las ecuaciones (10.18) y (10.19), esto se convierte en

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i\,dP - \bar{S}_i\,dT$$

la cual se puede comparar con la ecuación (6.10). Estos ejemplos ilustran el paralelismo que existe entre ecuaciones para una solución de composición constante y las ecuaciones correspondientes para las propiedades parciales de las especies en solución. Por consiguiente, por analogía, se pueden escribir sencillamente muchas ecuaciones que relacionan las propiedades parciales.

10.4 Mezclas de gases ideales

Si n moles de una mezcla de gases ideales ocupan un volumen total V^t a la temperatura T, la presión es

$$P = \frac{nRT}{V^t}$$

Si los n_i moles de la especie i en esta mezcla ocupan el mismo volumen total a la misma temperatura, la presión es

$$p_i = \frac{n_i RT}{V^t}$$

Dividiendo la última ecuación por la primera, se tiene

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

o

$$p_i = x_i P \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (10.20)$$

en donde x_i es la fracción mol de la especie i en la mezcla de gases ideales, y p_i se conoce como la ***presión parcial*** de la especie i. La suma de las presiones parciales según la de la ecuación (10.20) es igual a la presión total.

Un gas ideal (sección 3.3) es un gas modelo compuesto de moléculas imaginarias de volumen cero que no interactúan. Cada especie química en una mezcla de gases ideales tiene, por consiguiente, sus propias propiedades particulares, sin ser influenciados por la presencia de otras especies. Esta es la base para la siguiente definición del ***teorema de Gibbs***:

> ***Una propiedad molar parcial (diferente a su volumen) de una especie constituyente en una mezcla de gases ideales es igual a la propiedad molar correspondiente de la especie como un gas puro a la temperatura de la mezcla, pero a una presión igual a su presión parcial en la mezcla.***

Esto se expresa matemáticamente, para la propiedad parcial genérica $\bar{M}_i^{gi}$, por la ecuación

$$\bar{M}_i^{gi}(T, P) = M_i^{gi}(T, p_i) \tag{10.21}$$

en donde el superíndice gi indica una propiedad de gas ideal, y $\bar{M}_i^{gi} \neq \bar{V}_i^{gi}$.

Dado que la entalpía de un gas ideal es independiente de la presión

$$H_i^{gi}(T, p_i) = H_i^{gi}(T, P)$$

de donde

$$\bar{H}_i^{gi}(T, P) = H_i^{gi}(T, P)$$

0 más sencillamente,

$$\bar{H}_i^{gi} = H_i^{gi} \tag{10.22}$$

en donde H_i^{gi} es el valor de la especie pura a la T y P de la mezcla. La aplicación de la relación de adicionabilidad, ecuación (10.11), produce

$$\boxed{H^{gi} = \sum_i x_i H_i^{gi}} \tag{10.23}$$

Ecuaciones análogas se aplican para U^{gi} y otras propiedades que son ***independientes de la presión.*** [Véase la ecuación (4.6) para C_P^{gi}.]

Cuando la ecuación (10.23) se escribe

$$H^{gi} - \sum_i x_i H_i^{gi} = 0$$

la diferencia a la izquierda es el cambio de entalpía asociado con un proceso en el cual cantidades apropiadas de las especies puras a T y P se mezclan para formar un mol de la mezcla a las mismas T y P. Para los gases ideales, este ***cambio de entalpía de la mezcla*** (sección 11.13) es cero.

La entropía de un gas ideal depende de la presión, y de acuerdo con la ecuación (6.23),

$$dS_i^{gi} = -R\, d \ln P \qquad (T \text{ constante})$$

La integración desde p_i hasta P da

$$S_i^{gi}(T, P) - S_i^{gi}(T, p_i) = -R \ln \frac{P}{p_i} = -R \ln \frac{P}{x_i P} = R \ln x_i$$

de donde

$$S_i^{gi}(T, p_i) = S_i^{gi}(T, P) - R \ln x_i$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (10.21) escrita para la entropía, resulta

$$\bar{S}_i^{gi}(T,P) = S_i^{gi}(T,P) - R \ln x_i$$

0 simplemente,

$$\bar{S}_i^{gi} = S_i^{gi} - R \ln x_i \qquad (10.24)$$

en donde S_i^{gi} es el valor de la especie pura a las T y P de la mezcla. Por la relación de aclicionabilidad,

$$\boxed{S^{gi} = \sum_i x_i S_i^{gi} - R \sum_i x_i \ln x_i} \qquad (10.25)$$

Cuando esta ecuación se reacomoda como

$$S^{gi} - \sum_i x_i S_i^{gi} = R \sum_i x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

se tiene a la izquierda el cambio *de entropía* de la mezcla para gases ideales. Dado que $1/x_i > 1$, esta cantidad siempre es positiva, de acuerdo con la segunda ley. Inherentemente, el proceso de mezclado es irreversible y para la mezcla íle gases ideales a T y P constantes no se acompaña de transferencia de calor [ecuación (10.23)].

Para la energía de Gibbs de una mezcla de gases ideales, $G^{gi} = H^{gi} - TS^{gi}$; la relación paralela para las propiedades parciales es

$$\bar{G}_i^{gi} = \bar{H}_i^{gi} - T\bar{S}_i^{gi}$$

En combinación con las ecuaciones (10.22) y (10.24), esto se convierte en

$$G_i^{gi} = H_i^{gi} - TS_i^{gi} + RT \ln x_i$$

o

$$\boxed{\mu_i^{gi} \equiv \bar{G}_i^{gi} = G_i^{gi} + RT \ln x_i} \tag{10.26}$$

Por eliminación de G_i^{gi} de esta ecuación resulta una expresión alternativa para el potencial químico. Como resultado de la ecuación (6.10), se puede escribir para la especie pura i

$$dG_i^{gi} = V_i^{gi} dP \qquad (T \text{ constante})$$

o

$$dG_i^{gi} = \frac{RT}{P} dP = RT\, d \ln P \qquad (T \text{ constante})$$

La integración da

$$G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \tag{10.27}$$

en donde $\Gamma_i(T)$, la constante de integración a T constante, es una función sólo de la temperatura.[5] La ecuación (10.26) por consiguiente se puede escribir

$$\boxed{\mu_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i P} \tag{10.28}$$

La aplicación de la relación de aditividad o adicionabilidad, ecuación (10.11), produce una expresión para la energía de Gibbs de una mezcla de gases ideales

$$\boxed{G^{gi} = \sum_i x_i \Gamma_i(T) + RT \sum_i x_i \ln x_i P} \tag{10.29}$$

Estas ecuaciones, notables por su simplicidad, representan una descripción completa del comportamiento del gas ideal.

[5]Una evidente ambigüedad dimensional se desprende de la ecuación (10.27) y de ecuaciones análogas en que P tiene unidades, mientras $\ln P$ debe ser adimensional. Esta dificultad es más aparente que real, porque la energía de Gibbs siempre se expresa en una escala relativa, siendo desconocidos los valores absolutos. Así, en una aplicación sólo aparecen *diferencias* en la energía de Gibbs, llevando a las *relaciones* de cantidades con unidades de presión en el argumento del logaritmo. El único requerimiento es que se mantenga la consistencia de las unidades de presión.

10.5 Fugacidad y coeficiente de fugacidad para una especie pura

Como es evidente de la ecuación (10.6), el potencial químico μ_i es fundamental para la formulación de criterios para el equilibrio de fases. Esto es verdad también para el equilibrio de reacciones químicas. No obstante, el potencial químico exhibe ciertas características desafortunadas, las cuales mitigan su uso en la solución de problemas prácticos. La energía de Gibbs, y por tanto μ_i, se define en relación con la energía interna y la entropía, ambas cantidades primitivas para las cuales se desconocen sus valores absolutos. Como resultado, no tenemos valores absolutos inequívocos para el potencial químico. Más aún, la ecuación (10.28) muestra que para una mezcla de gases ideales, μ_i se aproxima al infinito negativo cuando P o x_i se aproximan a cero. Esta observación no está limitada a los gases ideales, sino que es verdadera para cualquier gas. En tanto que las características no impiden el uso de potenciales químicos, la aplicación de los criterios de equilibrio se facilita por la introducción de la *fugacidad*, una magnitud que toma el lugar de μ_i, pero la cual no presenta sus características menos deseables.

El origen del concepto de fugacidad reside en la ecuación (10.27), una ecuación válida solamente para las especies puras i en el estado de gas ideal. Para un fluido real, se escribe una ecuación análoga:

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \tag{10.30}$$

en la que la presión P es remplazada por una propiedad nueva f_i, que tiene unidades de presión. Esta ecuación sirve como' definición parcial de f_i, que se llama *fugacidad*[6] de la especie pura i.

Al restar la ecuación (10.27) de la ecuación (10.30), escritas ambas para las mismas temperatura y presión, se obtiene

$$G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{f_i}{P}$$

De acuerdo con la definición de la ecuación (6.39), $G_i - G_i^{gi}$ es la *energía residual* de *Gibbs*, G_i^R. La relación adimensional f_i/P es una nueva propiedad denominada *coeficiente de fugacidad* y se le da el símbolo ϕ_i. Así,

$$\boxed{G_i^R = RT \ln \phi_i} \tag{10.31}$$

de donde

$$\boxed{\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}} \tag{10.32}$$

[6] Introducido por Gilbert Newton Lewi (1875-1946), ñsico-químico americano quien también desarrolló los conceptos de la propiedad parcial y la solución ideal.

Ahora se puede completar la definición de fugacidad estableciendo que la fugacidad del estado de gas ideal de la especie pura i es igual a su presión:

$$f_i^{gi} = P \tag{10.33}$$

Así, para el caso especial de un gas ideal, $G_i^R = 0$, $\phi_i = 1$ y la ecuación (10.27) se recobra de la ecuación (10.30).

La identificación de $\ln \phi_i$ con G_i^R/RT mediante la ecuación (10.31) permite que la ecuación (6.44) se reescriba como

$$\boxed{\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1)\frac{dP}{P}} \qquad (T \text{ constante}) \tag{10.34}$$

Los coeficientes de fugacidad (y en consecuencia las fugacidades) para las especies puras se evalúan por esta ecuación a partir de los datos ***PVT*** o a partir de una ecuación de estado. Por ejemplo, cuando el factor de compresibilidad está dado por la ecuación (3.31), se tiene

$$Z_i - 1 = \frac{B_{ii}P}{RT}$$

en donde el segundo coeficiente filial B_{ii} es una función de la temperatura sólo para una especie pura. La sustitución en la ecuación (10.34) da

$$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}}{RT}\int_0^P dP \qquad (T \text{ constante})$$

de donde

$$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}}{RT} \tag{10.35}$$

La ecuación (10.30), que define la fugacidad de la especie pura i, se puede escribir para las especies i como un vapor saturado

$$G_i^v = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^v \tag{10.36}$$

y para las especies i como un líquido saturado a la misma temperatura

$$G_i^l = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^l \tag{10.37}$$

Por diferencia,

$$G_i^v - G_i^l = RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^l}$$

una ecuación que es aplicable al cambio de estado de líquido saturado a vapor saturado, ambos a la temperatura T y a la presión de vapor P_i^{sat}. De acuerdo con la ecuación (6.51), $G_i^v - G_i^l = 0$; por consiguiente,

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat} \tag{10.38}$$

en donde f_i^{sat} indica el valor tanto para el líquido saturado como para el vapor saturado. El coeficiente de fugacidad correspondiente es

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \tag{10.39}$$

de donde

$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{sat} \tag{10.40}$$

Dado que las fases coexistentes de líquido y vapor saturados están en equilibrio, la igualdad de las fugacidades expresadas por las ecuaciones (10.38) y (10.40) es un criterio del equilibrio vapor/líquido para las especies puras.

Debido a la igualdad de las fugacidades del líquido y el vapor saturados, el cálculo de la fugacidad para la especie i como un líquido comprimido se hace en dos etapas. Primero, se calcula el coeficiente de fugacidad del vapor saturado $\phi_i^v = \phi_i^{sat}$ mediante una forma integrada de la ecuación (10.34), evaluado para $P = P_i^{sat}$. Entonces, por medio de las ecuaciones (10.38) y (10.39)

$$f_i^l = f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

La segunda etapa es la evaluación del cambio de la fugacidad del líquido con un incremento en la presión por arriba de P_i^{sat}. La ecuación requerida se desprende directamente de la ecuación (10.30) en combinación con la ecuación (6.10). Para el cambio isotérmico del estado de líquido saturado a líquido comprimido a la presión P, la ecuación (6.10) se puede integrar para dar

$$G_i - G_i^{sat} = \int_{P_i^{sat}}^{P} V_i \, dP$$

En seguida, la ecuación (10.30) se duplica: para G_i y para G_i^{sat}. La resta proporciona una segunda expresión para $G_i - G_i^{sat}$:

$$G_i - G_i^{sat} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}}$$

Al igualar las dos expresiones para $G_i - G_i^{sat}$ resulta

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^{P} V_i \, dP$$

Dado que V_i, el volumen molar de la fase líquida, es una función muy débil de P a temperatura muy por abajo de T_c, una aproximación excelente se obtiene con frecuencia cuando la evaluación de la integral se basa en la consideración de que V_i es constante al valor del líquido saturado, V_i^l.

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}$$

Al sustituir $f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$ y resolver para f_i, se obtiene

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \tag{10.41}$$

El exponencial se conoce como el factor de Poynting.[7]

Ejemplo 10.5 Para el H_2O a una temperatura de 300°C y para presiones hasta de 10 000 kPa (100 bar), trace una gráfica con los valores de f_i y ϕ_i calculados a partir de los datos de las tablas de vapor contra P.

SOLUCIÓN La ecuación (10.30) se puede escribir para un estado de referencia a presión baja (que se designa como *) a la temperatura T:

$$G_i^* = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^*$$

Al restar esta ecuación de la ecuación (10.30) misma, que representa el estado a la presión P pero a la misma temperatura T, después de reacomodarla se obtiene

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{RT}(G_i - G_i^*)$$

Dado que por definición, $G_i = H_i - TS_i$ y $G_i^* = H_i^* - TS_i^*$, la ecuación se convierte en

[7]John Henry Poynting (1852-1914), físico británico.

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{R}\left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)\right]$$

Si la presión del estado de referencia P^* es suficientemente baja como para que el fluido se aproxime mucho a un gas ideal, entonces $f_i^* = P^*$, y

$$\ln \frac{f_i}{P^*} = \frac{1}{R}\left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)\right] \tag{A}$$

La presión más baja para la cual se dan los datos a 300°C en las tablas de vapor es 1 kPa, y se puede presumir que en estas condiciones el vapor es, con fines prácticos, un gas ideal. Los datos para este estado proporcionan los siguientes valores de referencia:

$$P^* = 1 \text{ kPa}$$
$$H_i^* = 3\,076.8 \text{ J g}^{-1}$$
$$S_i^* = 10.3450 \text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

La ecuación *(A)* puede aplicarse ahora a los estados de vapor sobrecalentado a 300°C para diversos valores de P, a partir de 1 kPa hasta la presión de saturación de 8 592.7 kPa. Por ejemplo, a $P = 4\,000$ kPa y 300°C

$$H_i = 2\,962.0 \text{ J g}^{-1}$$
$$S_i = 6.3642 \text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Estos valores se deben multiplicar por la masa molar del agua (18.015) para ponerlos sobre una base molar y poderlos sustituir en la ecuación *(A)*:

$$\ln \frac{f_i}{P^*} = \frac{18.015}{8.314}\left[\frac{2\,962.0 - 3\,076.8}{573.15} - (6.3642 - 10.3450)\right] = 8.1917$$

y $f_i/P^* = 3\,611.0$. Dado que $P^* = 1$ kPa, $f_i = 3\,611.0$ kPa. Así, el coeficiente de fugacidad a 4 000 kPa está dado por

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} = \frac{3\,611.0}{4\,000} = 0.9028$$

Cálculos similares a otras presiones llevan a los valores que se expresan en la gráfica de la figura 10.4, a presiones que alcancen la de saturación, 8 592.7 kPa, donde $f_i^{sat} = 6\,738.9$ kPa y $\phi_i^{sat} = 0.7843$. De acuerdo con las ecuaciones (10.38) y (10.40), los valores de saturación no varían por condensación.

Valores de f_i y ϕ_i para agua líquida a presiones más elevadas se encuentran mediante la aplicación de la ecuación (10.41). Si se toma V_i^l igual al volumen molar del agua líquida saturada a 300°C, se obtiene

$$V_i^l = (1.403)(18.015) = 25.28 \text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

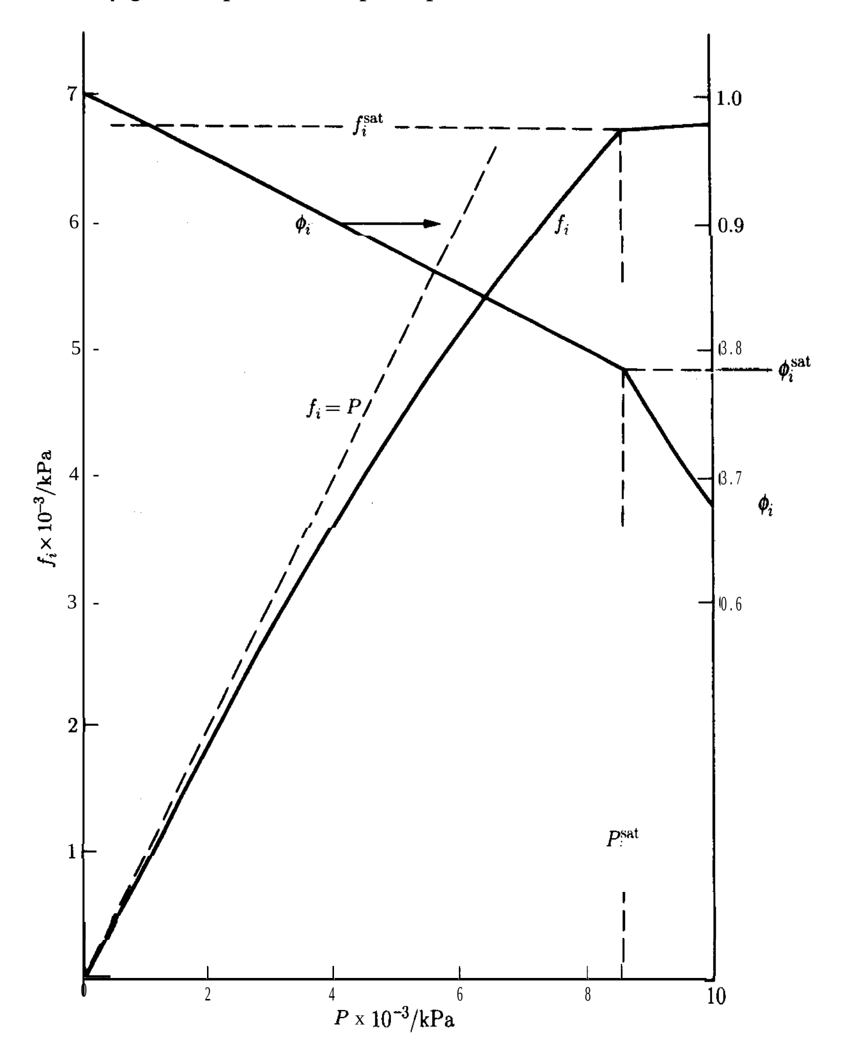


Figura 10.4: Fugacidad y coeficiente de fugacidad del vapor de agua a 300°C.

Para una presión de 10 000 kPa, la ecuación (10.41)

$$f_i = 6\,738.9 \exp \frac{25.28(10\,000 - 8\,592.7)}{(8\,314)(573.15)} = 6\,789\,4 \text{ kPa}$$

Entonces, el coeficiente de fugacidad para el agua líquida en estas condiciones es

$$\phi_i = f_i/P = 6\,789.4/10\,000 = 0.6789$$

Estos cálculos permiten completar la figura 10.4, en donde las líneas continuas muestran cómo varían f_i y ϕ_i con respecto a la presión.

Al incrementarse la presión la curva para f_i se desvía cada vez más del comportamiento de gas ideal, el cual se muestra por la línea punteada, $f_i = P$. A P_i^{sat} hay una ruptura marcada, y entonces la curva se eleva muy lentamente al incrementarse la presión. Así, la fugacidad del agua líquida a 300°C es una función débil de la presión. Este comportamiento es característico de los líquidos a temperaturas muy por abajo de la temperatura crítica. El coeficiente de fugacidad ϕ_i decrece rápidamente desde su valor de unidad a la presión cero, a medida que la presión aumenta. Su rápido decrecimiento en la región líquida es una consecuencia de la (casi) constancia de la fugacidad misma.

10.6 Fugacidad y coeficiente de fugacidad para especies en solución

La definición de la fugacidad de una especie en solución es paralela a la definición de fugacidad de una especie pura. Simplemente se escribe para la especie i en una mezcla de gases reales o en una solución de líquidos una ecuación análoga a la expresión de gas ideal, ecuación (10.28):

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \qquad (10.42)$$

en donde $\hat{f}_i$ es la fugacidad de la especie i en solución, remplazando el producto x_iP. Dado que no es una propiedad parcial, se identifica mediante un acento circunflejo en lugar de una sobrebarra.

Una aplicación directa de esta definición indica su utilidad potencial. En la sección 10.2 se encuentra que el potencial químico proporciona un criterio para el equilibrio de fases de acuerdo con la ecuación

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (10.6)$$

Como todas las fases en equilibrio están a la misma temperatura, una alternativa y un criterio igualmente general se deduce inmediatamente a partir de la ecuación (10.42):

$$\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \cdots = \hat{f}_i^\pi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (10.43)$$

Así, las fases múltiples a las mismas T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie constituyente es la misma en todas las fases. Este criterio de equilibrio es el que a menudo aplican los ingenieros químicos para resolver los problemas de equilibrio de fases.

F'ara el caso específico de un equilibrio vapor/líquido de multicomponentes, la ecuación (10.43) se convierte en

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (10.44)$$

La ecuación (10.3 8) resulta un caso especial cuando esta relación se aplica al equilibrio vapor/líquido de la especie *pura* i.

De acuerdo con la definición de la energía residual de Gibbs que se da en la ecuación (6.36) junto con la ecuación (10.7), la definición de una propiedad parcial proporciona una ecuación definitoria para la energía parcial residual de Gibbs. Así, después de multiplicar por n, la ecuación (6.36) se convierte en

$$nG^R = nG - nG^{gi}$$

Esta ecuación se aplica a n moles de mezcla. Su diferenciación en relación con n_i a T, P y n_j constantes da

$$\left[\frac{\partial(nG^R)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} - \left[\frac{\partial(nG^{gi})}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

Al referirse ala ecuación (10.7), se puede apreciar que cada término tiene la forma de una propiedad molar parcial. Así:

$$\boxed{\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi}} \qquad (10.45)$$

una ecuación que define la *energía* **residual** parcial ***de Gibbs***, $\bar{G}_i^R$.

Si se resta la ecuación (10.28) de la ecuación (10.42), ambas escritas para las mismas temperatura y presión, se tiene

$$\mu_i - \mu_i^{gi} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P}$$

Este resultado se puede combinar con la ecuación (10.45) y con la identidad $\mu_i \equiv \bar{G}_i$, obteniendo

$$\boxed{\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i} \qquad (10.46)$$

en donde, por definición,

$$\boxed{\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i P}} \qquad (10.47)$$

La relación adimensional $\hat{\phi}_i$ se denomina ***coeficiente de fugacidad de*** la ***especie*** i ***en solución.***

La ecuación (10.46) es la análoga de la ecuación (10.31), la cual relaciona a ϕ_i con G_i^R. Para un gas ideal, $\bar{G}_i^R$ es necesariamente cero; por lo tanto, $\hat{\phi}_i^{gi} = 1$, y

$$\hat{f}_i^{gi} = x_i P \qquad (10.48)$$

Así, la fugacidad de la especie i en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial.

La definición de una propiedad residual está dada en la ecuación (6.39)

$$M^R \equiv M - M^{gi} \qquad (6.39)$$

donde M es el valor molar (o de masa unitaria) de la propiedad termodinámica de un fluido y M^{gi} es el valor que la propiedad tendría si el fluido fuese un gas ideal de la misma composición a las mismas T y P. De esto se desprende inmediatamente [véase el desarrollo de la ecuación (10.45)]

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{gi} \qquad (10.49)$$

Estas ecuaciones son la base para la extensión de la relación de las propiedades fundamentales, dada por la ecuación (10.2), a las propiedades residuales.

Para ello, primero se desarrolla una forma alterna de la ecuación (10.2) justamente como se hizo en la sección 6.1, en donde la relación de las propiedades fundamentales se restringió a fases de composición constante. Haciendo uso de la misma identidad matemática:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT} d(nG) - \frac{nG}{RT^2} dT$$

La sustitución para $d(nG)$ por la ecuación (10.2) y para G por la ecuación (6.3) da, después de la reducción algebraica,

$$\boxed{d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT} dP - \frac{nH}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT} dn_i} \qquad (10.50)$$

Nótese con respecto a esta ecuación que todos los términos tienen las unidades de moles; más aún, en contraste con la ecuación (10.2), aparece la entalpía con preferencia a la entropía en el lado derecho. La ecuación (10.50) es una relación general que expresa G/RT como una función de ***todas*** sus variables canónicas, T, P y los números de moles. Además, reduce a la ecuación (6.29) para el caso especial de 1 mol de una fase con composición constante. Las ecuaciones (6.30) y (6.31) surgen de cualquier ecuación y las ecuaciones para las otras propiedades termodinámicas provienen de las ecuaciones definitorias apropiadas. Si se reconoce a G/RT como una función de sus variables canónicas, se pueden evaluar todas las otras propiedades termodinámicas y, por consiguiente, tener una completa e implícita información de propiedades. Sin embargo, no se puede explotar directamente esta característica y en la práctica se trata con las propiedades relacionadas, por ejemplo, la energía residual de Gibbs.

Dado que la ecuación (10.50) es general, se puede escribir para el caso especial de un gas ideal:

$$d\left(\frac{nG^{gi}}{RT}\right)=\frac{nV^{gi}}{RT}dP-\frac{nH^{gi}}{RT^2}dT+\sum_i\frac{G_i^{gi}}{RT}dn_i$$

Contemplando las ecuaciones (6.39) y (10.49), esta ecuación se puede restar de la ecuación (10.50) para dar

$$\boxed{d\left(\frac{nG^{R}}{RT}\right)=\frac{nV^{R}}{RT}dP-\frac{nH^{R}}{RT^2}dT+\sum_i\frac{G_i^{R}}{RT}dn_i} \tag{10.51}$$

La ecuación ***(10.51) es*** la ***relación fundamental de las propiedades residuales. Su*** derivación a partir de la ecuación (10.2) es paralela a la derivación que llevó de la ecuación (6.10) a la ecuación (6.40) en el capítulo 6. En efecto, las ecuaciones (6.10) y (6.40) son casos especiales de las ecuaciones (10.2) y (10.51), válidas para un mol de fluido de composición constante. Se obtiene una forma alterna de la ecuación (10.51) introduciendo el coeficiente de fugacidad dado por la ecuación (10.46):

$$\boxed{d\left(\frac{nG^{R}}{RT}\right)=\frac{nV^{R}}{RT}dP-\frac{nH^{R}}{RT^2}dT+\sum_i\ln\hat{\phi}_i\,dn_i} \tag{10.52}$$

Ecuaciones tan generales como las ecuaciones (10.51) y (10.52) son útiles para la aplicación práctica sólo en sus formas restringidas. La división de las ecuaciones (10.51) y (10.52) por dP y la restricción a T y composición constantes lleva a

$$\frac{V^R}{RT}=\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} \tag{10.53}$$

En forma similar, la división por dT y la restricción a P y composición constantes da

$$\frac{H^R}{RT}=-T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \tag{10.54}$$

Estas ecuaciones son redefiniciones de las ecuaciones (6.41) y (6.42), de donde la restricción de las derivadas a composición constante se muestra en forma explícita. Además, llevan a las ecuaciones (6.44), (6.45) y (6.46) para el cálculo de las propiedades residuales a partir de datos volumétricos. Más aún, la ecuación (10.53) lleva a la (10.34), de la cual los coeficientes de fugacidad se calculan a partir de

datos volumétricos. Es a través de las propiedades residuales como esta clase de información experimental entra a la aplicación práctica de la termodinámica.

Además, a partir de la ecuación (10.52), se tiene

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial (nG^R/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \tag{10.55}$$

Esta ecuación demuestra que $\ln \hat{\phi}_i$ es una propiedad parcial con respecto a G^R/RT. Las análogas de las ecuaciones (10.53) y (10.54) para propiedades parciales son, por consiguiente,

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^R}{RT} \tag{10.56}$$

Y

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2} \tag{10.57}$$

Dado que los valores de $\ln \hat{\phi}_i$ son propiedades parciales en relación con G^R/RT, la relación de aclicionabilidad, ecuación (10. ll), aquí toma la forma

$$\boxed{\frac{G^R}{RT} = \sum_i x_i \ln \hat{\phi}_i} \tag{10.58}$$

Más aún, los valores de $\ln \hat{\phi}_i$ se deben conformar a la ecuación de Gibbs/Duhem, y como un caso especial de la ecuación (10.14) se tiene

$$\boxed{\sum_i x_i \, d \ln \hat{\phi}_i = 0} \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \tag{10.59}$$

Ejemplo 10.6 Desarrolle una ecuación general para calcular los valores de $\ln \hat{\phi}_i$ a partir **de datos del factor de compresibilidad.**

SOLUCIÓN **Paran moles de una mezcla de composición constante, la ecuación (6.44) se convierte en**

$$\frac{nG^R}{RT} = \int_0^P (nZ - n) \frac{dP}{P}$$

La diferenciación con respecto a n_i a T, P y n_j constantes, de acuerdo con la ecuación (10.55) proporciona

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[\frac{\partial(nZ - n)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \frac{dP}{P}$$

Dado que $\partial(nZ)/\partial n_i = \bar{Z}_i$ y que $\partial n/\partial n_i = 1$, ésta se reduce a

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \tag{10.60}$$

en donde la integración se da a temperatura y composición constantes. Esta ecuación es la análoga de la propiedad parcial de la ecuación (10.34) y permite el cálculo de los valores de $\hat{\phi}_i$ a partir de datos de *PVT.*

10.7 Correlaciones generalizadas para el coeficiente de fugacidad

Los métodos generalizados que se desarrollaron en la sección 3.6 para el factor de compresibilidad Z y en la sección 6.6 para la entalpía y la entropía residuales de gases puros aquí se aplican al coeficiente de fugacidad. La ecuación (10.34) se pone en forma generalizada por sustitución de las relaciones,

$$P = P_c P_r \qquad dP = P_c dP_r$$

Por lo tanto,

$$\ln \phi_i = \int_0^{P_r} (Z_i - 1) \frac{dP_r}{P_r} \tag{10.61}$$

donde la integración es a T_r constante. La sustitución por Z_i mediante la ecuación (3.46) da

$$\ln \phi = \int_0^{P_r} (Z^0 - 1) \frac{dP_r}{P_r} + \omega \int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}$$

en donde por simplicidad se hace caso omiso del subíndice i. Esta ecuación se puede escribir en forma alterna como

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1 \tag{10.62}$$

en donde

$$\ln \phi^0 \equiv \int_0^{P_r} (Z^0 - 1) \frac{dP_r}{P_r}$$

Y

$$\ln \phi^1 \equiv \int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}$$

Las integrales en estas ecuaciones se pueden evaluar numérica o gráficamente para varios valores de T_r y P_r a partir de los datos para Z^0 y Z^1 dados en las tablas E.l a la E.4. Otro método, que es el adoptado por Lee y Kesler para extender su correlación a los coeficientes de fugacidad, se basa en una ecuación de estado.

Como la ecuación (10.62) también se puede escribir como

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^\omega \tag{10.63}$$

se tiene la opción de presentar las correlaciones para ϕ^0 y ϕ^1 con preferencia a sus logaritmos. Esta es la elección que aquí se hizo y las tablas E. 13 a la E. 16 presentan los valores para estas magnitudes derivados de la correlación de Lee/Kesler como funciones de T_r y P_r proporcionando así una correlación generalizada de tres parámetros para los coeficientes de fugacidad. Se pueden utilizar las tablas E. 13 y E.15 para ϕ^0 sólo como correlación de dos parámetros, la cual no incorpora el refinamiento introducido por el factor acéntrico.

Ejemplo 10.7 Estime a partir de la ecuación (10.63) un valor para la fugacidad del vapor del l-buteno a 200°C y 70 bar.

SOLUCIÓN **Éstas** son las mismas condiciones dadas en el ejemplo 6.6, en donde se encuentra que

$$T_r = 1.127 \qquad P_r = 1.731 \qquad \omega = 0.191$$

Por interpolación en las tablas E.15 y E. 16 a estas condiciones

$$\phi^0 = 0.627 \quad \text{y} \quad \phi^1 = 1.096$$

La ecuación (10.63) da entonces

$$\phi = (0.627)(1.096)^{0.191} = 0.638$$

Y

$$f = \phi P = (0.638)(70) = 44.7 \text{ bar}$$

Una correlación generalizada útil para $\ln \phi$ resulta cuando es válida la forma más sencilla de la ecuación virial. Las ecuaciones (3.47) y (3.48) se combinan para dar

$$Z - 1 = \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)$$

Al sustituir en la ecuación (10.61) y hacer la integración, se tiene

$$\ln \phi = \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)$$

o bien

$$\phi = \exp\left[\frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)\right] \tag{10.64}$$

Esta ecuación, usada conjuntamente con las ecuaciones (3.50) y (3.51) proporciona valores confiables de ϕ para cualquier gas no polar o ligeramente polar cuando se aplica a condiciones en donde Z es aproximadamente lineal con respecto a la presión. De nuevo sirve la figura 3.15 como guía para su aplicación adecuada.

Así como en la sección 6.6 se dio nombre a las funciones utilizadas para evaluar H^R y S^R por la correlación generalizada del coeficiente virial, también se da nombre a la función que se emplea para evaluar ϕ. La ecuación (10.64) en combinación con las ecuaciones (3.50) y (3.51) proporcionan esta función, que para propósitos computacionales se denomina

```
PHIB(TR,PR,OMEGA)
```

La función indica los valores numéricos de ϕ. Los programas de computadora representativos para su evaluación se dan en el apéndice D. Como ilustración, en el ejemplo 6.6, paso (b), se tiene

```
PHIB(0.650,0.0316,0.191) = 0.956
```

La correlación generalizada justamente descrita es solamente para gases *puros*. En el resto de esta sección se demostrará cómo la ecuación virial se puede generalizar para permitir el cálculo de los coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i$ de las especies en las ***mezclas*** de gases.

La ecuación virial para una mezcla de gases se escribe exactamente como si se tratara de especies puras:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \tag{3.31}$$

El segundo coeficiente virial de la mezcla, B, es una función de la temperatura y la composición. Su dependencia de la composición ***exacta*** está dada por mecánica estadística, y esto hace que la ecuación virial tenga preeminencia entre la ecuaciones de estado en donde es aplicable, por ejemplo, a gases a presiones bajas y moderadas. La ecuación que da esta dependencia de la composición es

$$\sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \tag{10.65}$$

en donde y representa la fracción mol en una mezcla de gases. Los índices i y j identifican las especies y ambos son válidos para todas las especies existentes en la mezcla. El coeficiente virial B_{ij} caracteriza una interacción bimolecular entre la molécula i y la molécula j y por consiguiente $B_{ij} = B_{ji}$. Las adiciones son válidas para todas las interacciones bimoleculares posibles.

Para una mezcla binaria, $i = 1, 2$ y $j = 1, 2$; el desarrollo de la ecuación (10.65) da entonces

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

o

$$B = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \tag{10.66}$$

Han aparecido dos tipos de coeficientes viriales: B_{11} y B_{22}, para los cuales los subíndices sucesivos son los mismos, y B_{12}, para el cual los dos subíndices son diferentes. El primer tipo representa el coeficiente virial para una especie pura; el segundo es una propiedad de la mezcla, conocido como un *coeficiente cruzado*. Ambos, sólo son funciones de la temperatura.

La ecuación (10.66) permite encontrar expresiones para $\ln \hat{\phi}_1$ y $\ln \hat{\phi}_2$ para una mezcla binaria de gases que obedece a la ecuación (3.3 1) , la forma más sencilla de la ecuación virial. Escrita para n moles de una mezcla de gases, la ecuación (3.31) se convierte en

$$nZ = n + \frac{nBP}{RT}$$

La diferenciación con respecto a n_1 da

$$\bar{Z}_1 \equiv \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_1}\right]_{P,T,n_2} = 1 + \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2}$$

La sustitución para $\bar{Z}_1$ en la ecuación (10.60) da como resultado

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{1}{RT}\int_0^P \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} dP = \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2}$$

en donde la integración es elemental, porque B no es una función de la presión. Todo lo que queda es la evaluación de la derivada.

El segundo coeficiente virial dado por la ecuación (10.66) se puede escribir

$$B = y_1(1 - y_2)B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2(1 - y_1)B_{22}$$
$$= y_1B_{11} - y_1y_2B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2B_{22} - y_1y_2B_{22}$$

o bien

$$B = y_1B_{11} + y_2B_{22} + y_1y_2\delta_{12}$$

en donde

$$\delta_{12} \equiv 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Y dado que $y_i = n_i/n$,

$$nB = n_1B_{11} + n_2B_{22} + \frac{n_1n_2}{n}\delta_{12}$$

La diferenciación da

$$\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} = B_{11} + \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n_2}\right)n_2\delta_{12}$$
$$= B_{11} + (1 - y_1)y_2\delta_{12} = B_{11} + y_2^2\delta_{12}$$

Por consiguiente,

$$\ln\hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12}) \qquad (10.67)$$

y en forma similar,

$$\ln\hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12}) \qquad (10.68)$$

Las ecuaciones (10.67) y (10.68) se extienden fácilmente para su aplicación a mezclas de multicomponentes; la ecuación general es[8]

$$\ln\hat{\phi}_k \frac{P}{RT}\left[B_{kk} + \frac{1}{2}\sum_i\sum_j y_iy_j(2\delta_{ik} - \delta_{ij})\right] \qquad (10.69)$$

[8] H. C. Van Ness y M. M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria*, pp. 135-140, McGraw-Hill, Nueva York, 1982.

en donde los ídices ficticios i y j son válidos para todas las especies, y

$$\delta_{ik} \equiv 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$
$$\delta_{ij} \equiv 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

con $\delta_{ii} = 0$, $\delta_{kk} = 0$, etc., y $\delta_{ki} = \delta_{ik}$, etc.

Los valores de los coeficientes de virial para especies puras, B_{kk}, B_{ii}, etc. se pueden determinar a partir de la correlación generalizada representada por las ecuaciones (3.48), (3.50) y (3.51). Los coeficientes cruzados B_{ik}, B_{ij}, etc., se encuentran a partir del desarrollo de la misma correlación. Para este propósito, la ecuación (3.48) se puede reescribir en la forma más general[9]

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1) \tag{10.70}$$

en donde B^0 y B^1 son las mismas funciones de T_r como se dan por las ecuaciones (3.50) y (3.51). Las reglas de combinación propuestas por Prausnitz para el cálculo de ω_{ij}, T_{cij} y P_{cij} son

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i \omega_j}{2} \tag{10.71}$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \tag{10.72}$$

Y

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \tag{10.73}$$

en donde

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \tag{10.74}$$

Y

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \tag{10.75}$$

[9] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria,* 2a. ed., pp. 132 y 162, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.

En la ecuación (10.72), k_{ij} es un parámetro empírico y específico de interacción para un par molecular i-j. Cuando $i = j$ y para especies químicas similares, $k_{ij} = 0$. De otra manera, es un número positivo pequeño evaluado a partir de los datos mínimos de *PVT* y en ausencia de datos se considera igual a cero.

Cuando $i = j$, todas las ecuaciones se reducen a los valores apropiados para una especie pura. Cuando $i \neq j$, estas ecuaciones definen un conjunto de parámetros de interacción que no tienen significación física. Se da la temperatura reducida para cada par ij mediante $T_{rij} \equiv T/T_{cij}$.

Para una mezcla, los valores de B_{ij} de la ecuación (10.70) sustituidos en la ecuación (10.65) dan el segundo coeficiente virial de la mezcla, B, y al remplazarlo en la ecuación (10.69) [ecuaciones (10.67) y (10.68) para una mezcla binaria] nos proporcionan los valores de $\ln \hat{\phi}_i$.

La virtud primaria de la correlación generalizada para los segundos coeficientes viriales presentados se da aquí en forma sencilla; en la literatura se encuentran correlaciones más exactas, pero más complejas.[10]

Ejemplo 10.8 Estimar $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ mediante las ecuaciones (10.67) y (10.68) para una mezcla equimolar de metil etil cetona (1)/tolueno (2), a 50°C y 25 kPa. Ajuste todas las $k_{ij} = 0$.

SOLUCIÓN Los datos requeridos son los siguientes:

ij	T_{cij}/K	P_{cij} /bar	V_{cij}/cm^3 mol^{-1}	Z_{cij}	ω_{ij}
11	535.5	41.5	267.	0.249	0.323
22	591.8	41.1	316.	0.264	0.262
12	563.0	41.3	291.	0.256	0.293

en donde los valores del último renglón han sido calculados a partir de las ecuaciones (10.71) a la (10.75). Los valores de T_{rij}, junto con B^0, B^1 y B_{ij} calculados para cada par ij de acuerdo con las ecuaciones (3.50), (3.51) y (10.70), son:

ij	T_{rij}	B^0	B^1	B_{ij}/cm^3 mol^{-1}
11	0.603	-0.865	-1.300	-1387.
22	0.546	-1.028	-2.045	-1860.
12	0.574	-0.943	-1.632	-1611.

Al calcular δ_{12} de acuerdo con su definición, se obtiene

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = (2)(-1\,611) + 1\,387 + 1\,860 = 25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

[10]C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, vol. 20, pp. 263-272, 1974, vol. 21, pp. 827-829, 1975, vol. 24, pp. 1112-1115, 1978; C. Tsonopoulos, *Adv. Zn Chemistry* Series 182, pp. 143-162, 1979; J. G. Hayden y J. P. O'Connell, *Znd. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 14, pp. 209-216, 1975; D. W. McCann y R. P. Danner, *Ibid.*, vol. 23, pp. 529-533, 1984; J. A. Abusleme y J. H. Vera, *AIChE J.*, *vol. 35,* pp. 481-489, 1989.

Las ecuaciones (10.67) y (10.68) dan entonces

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12}) = \frac{25}{(8\,314)(323.15)}[-1\,387 + (0.5)^2(25)] = -0.0128$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12}) = \frac{25}{(8\,314)(323.15)}[-1\,860 + (0.5)^2(25)] = -0.0172$$

de donde

$$\hat{\phi}_1 = 0.987 \qquad \text{y} \qquad \hat{\phi}_2 = 0.983$$

Estos resultados son representativos de los valores obtenidos para las fases de vapor a condiciones típicas de equilibrio vapor/líquido a presión baja.

10.8 La solución ideal

El gas ideal es un modelo útil del comportamiento de los gases y sirve como estándar con el cual se puede comparar el comportamiento de un gas real. Esto se formaliza mediante la introducción de las propiedades residuales. Otro modelo útil es la ***solución ideal***, que sirve como estándar con el cual se puede comparar el comportamiento de una solución real. En la sección siguiente se verá cómo se formaliza esto al introducir las ***propiedades en exceso.***

La ecuación (10.26) caracteriza el comportamiento de una especie constituyente de una mezcla de gases ideales:

$$\bar{G}_i^{gi} = G_i^{gi} + RT\ln x_i \tag{10.26}$$

Esta ecuación adquiere una nueva dimensión si se remplaza G_i^{gi}, la energía de Gibbs de las especies puras i en el estado de gas ideal, por G_i, la energía de Gibbs de las especies puras i como realmente existen en la mezcla a T y P y en el mismo estado físico (gas, líquido o sólido real) que el de la mezcla. Entonces se puede aplicar a las especies en soluciones reales, tanto líquidas como sólidas, así como gases. Por consiguiente, se **define** una solución ideal como una para la cual

$$\boxed{\bar{G}_i^{id} = G_i + RT\ln x_i} \tag{10.76}$$

donde el superíndice ***id*** denota una propiedad de solución ideal.

Todas las otras propiedades termodinámicas para una solución ideal se obtienen de esta ecuación. Así, cuando se diferencia la ecuación (10.76) con respecto a la temperatura a presión y composición constantes y combinamos con la ecuación (10.18) escrita para una solución ideal, se obtiene

$$\overline{S}_i^{id} = -\left(\frac{\partial \overline{G}_i^{id}}{\partial T}\right)_{P,x} = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_P - R \ln x_i$$

De acuerdo con la ecuación (10.4), $(\partial G_i/\partial T)_P$ es simplemente $-S_i$, y ésta se convierte en

$$\boxed{\overline{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i} \qquad (10.77)$$

De modo similar, como resultado de la ecuación (10.19),

$$\overline{V}_i^{id} = \left(\frac{\partial \overline{G}_i^{id}}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_T$$

y por la ecuación (10.5)

$$\boxed{\overline{V}_i^{id} = V_i} \qquad (10.78)$$

Dado que $H_i^{id} = \overline{G}_i^{id} + T\overline{S}_i^{id}$, las sustituciones por las ecuaciones (10.76) y (10.77) producen

$$H_i^{id} = G_i + RT \ln x_i + TS_i - RT \ln x_i$$

0

$$\boxed{= H_i} \qquad (10.79)$$

La relación de adicionabilidad, ecuación (10. ll), aplicada al caso especial de una solución ideal, se escribe

$$M^{id} = \sum x_i \overline{M}_i^{id}$$

La aplicación a las ecuaciones (10.76) a (10.79) da

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad (10.80)$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i \qquad (10.81)$$

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i \qquad (10.82)$$

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i \qquad (10.83)$$

De la ecuación (10.76) se obtiene una sencilla ecuación para la fugacidad de una especie en una solución ideal. Escrita para el caso especial de las especies i en una solución ideal, la ecuación (10.42) se convierte en

$$\mu_i^{id} = \bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^{id}$$

Cuando ésta y la ecuación (10.30) se combinan con la ecuación (10.76), se elimina $\Gamma_i(T)$ y la expresión resultante se reduce a

$$\boxed{\hat{f}_i^{id} = x_i f_i} \tag{10.84}$$

Esta ecuación, que *se* conoce como la regla *de Lewis/Randall*, se aplica a cada especie en una solución ideal a todas las condiciones de temperatura, presión y composición. Además, muestra que la fugacidad de cada especie en una solución ideal es proporcional a su fracción mol; la constante de proporcionalidad es la fugacidad de la especie *i pura* en el mismo estado físico que la solución y a las mismas T y P. La división de ambos lados de la ecuación (10.84) por Px_i y la sustitución de $\hat{\phi}_i^{id}$ por $\hat{f}_i^{id}/x_iP$ [ecuación (10.47)] y de ϕ_i por f_i/P [ecuación (10.32)] da una forma alterna:

$$\hat{\phi}_i^{id} = \phi_i \tag{10.85}$$

Así, el coeficiente de fugacidad de la especie i en una solución ideal es igual al coeficiente de fugacidad de la especie *i pura* en el mismo estado físico que la solución y a las mismas T y P.

El comportamiento de la solución ideal es con frecuencia aproximado al de las soluciones que comprenden moléculas no muy diferentes en tamaño y de la misma naturaleza química. Así, una mezcla de isómeros, por ejemplo ***orto-, meta- y para-xileno,*** se conforma de manera parecida al comportamiento de una solución ideal. Así también las mezclas de miembros adyacentes de series homólogas, como por ejemplo n-hexanoln-heptano, etanol/propanol y benceno/tolueno. Otros ejemplos son acetona/acetonitrilo y acetonitrilo/nitrometano.

10.9 Propiedades en exceso

La energía residual de Gibbs y el coeficiente de fugacidad están relacionados directamente con los datos ***PVT*** experimentales según las ecuaciones (6.44), (10.34) y (10.60). Donde esos datos pueden ser correlacionados adecuadamente mediante ecuaciones de estado, las propiedades residuales proporcionan ventajosamente información de las propiedades termodinámicas. En efecto, si fuera posible el tratamiento conveniente de todos los fluidos por medio de ecuaciones de estado, las relaciones de las propiedades termodinámicas ya presentadas podrían ser suficientes. No obstante, las soluciones ***liquidas*** se tratan preferentemente mediante las propiedades que miden sus desviaciones, no desde el comportamiento de un gas

ideal, sino del comportamiento de una solución ideal. Así, el formalismo matemático de las propiedades en exceso es análogo al de las propiedades residuales.

Si M representa el valor molar (o de la masa unitaria) de cualquier propiedad termodinámica extensiva (por ejemplo, V, U, H, S, G, etc.), entonces una propiedad en exceso M^E se define como la diferencia entre el valor real de la propiedad de una solución y el valor que tendría como solución ideal a la misma temperatura, presión y composición. Así,

$$M^E \equiv M - M^{id} \tag{10.86}$$

Esta definición es análoga a la definición de una propiedad residual, dada por la ecuación (6.39). Sin embargo, las propiedades en exceso no tienen significado alguno para las especies puras, mientras que las propiedades residuales existen tanto para especies puras como para mezclas. Además, se tiene una ecuación análoga a la (10.49), esto es, la relación de propiedad parcial,

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \tag{10.87}$$

en donde $\bar{M}_i^E$ es una propiedad parcial en exceso. La relación fundamental de la propiedad en exceso se deriva exactamente de la misma forma que la relación fundamental de la propiedad residual y lleva a resultados análogos. La ecuación (10.50), escrita para el caso especial de una solución ideal, se resta de la ecuación (10.50) misma, dando

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT}dP - \frac{nH^E}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT}dn_i \tag{10.88}$$

Ésta **es** la ***relación fundamental de la propiedad*** en exceso, análoga a la ecuación (10.51), la relación fundamental para la propiedad residual.

La energía de Gibbs en exceso es de interés particular. La ecuación (10.42) se puede escribir como

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

De acuerdo con la ecuación (10.84) para una solución ideal, se convierte en

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i$$

Por diferencia,

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

La diferencia a la izquierda es la energía parcial de Gibbs en exceso, $\bar{G}_i^E$; la relación adimensional $\hat{f}_i/x_i f_i$ que aparece al lado derecho se denomina ***coeficiente de actividad de la especie*** i en solución, y se le da el símbolo γ_i. Así, ***por definición,***

$$\boxed{\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}} \tag{10.89}$$

Y

$$\boxed{\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i} \tag{10.90}$$

La comparación con la ecuación (10.46) muestra que la ecuación (10.90) relaciona a γ_i con $\bar{G}_i^E$ exactamente como la ecuación (10.46) relaciona a $\hat{\phi}_i$ con $\bar{G}_i^R$. Para una solución ideal, $\bar{G}_i^E = 0$ y, en consecuencia, $\gamma_i = 1$.

Al introducir el coeficiente de actividad a través de la ecuación (10.90), se obtiene una forma alterna de la ecuación (10.88):

$$\boxed{d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT}dP - \frac{nH^E}{RT^2}dT + \sum_i \ln\gamma_i \, dn_i} \tag{10.91}$$

De nuevo, la generalidad de estas ecuaciones impide su aplicación práctica directa. Preferentemente, se utilizan formas restringidas, las cuales se escriben para su inspección:

$$\frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} \tag{10.92}$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \tag{10.93}$$

así como

$$\boxed{\ln\gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}} \tag{10.94}$$

La última relación demuestra que $\ln \gamma_i$ es una propiedad parcial con respecto a G^E/RT. Las análogas de las ecuaciones (10.92) y (10.93) para propiedades parciales son:

$$\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \tag{10.95}$$

Y

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{H_i^E}{RT^2} \qquad (10.96)$$

Como $\ln \gamma_i$ es una propiedad parcial con respecto a G^E/RT, se pueden escribir las formas siguientes de las ecuaciones de adicionabilidad y de Gibbs/Duhem:

$$\boxed{\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i} \qquad (10.97)$$

Y

$$\boxed{\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0} \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \qquad (10.98)$$

Estas ecuaciones son análogas a las ecuaciones (10.53) a la (10.59). Mientras la relación fundamental de las propiedades residuales deriva su utilidad a partir de su relación directa con los datos *PVT* experimentales y las ecuaciones de estado, la formulación de la propiedad en exceso es útil debido a que V^E, H^E y γ_i son todas ellas accesibles experimentalmente. Los coeficientes de actividad se encuentran a partir de los datos del equilibrio vapor/líquido, y los valores de V^E y H^E provienen de experimentos de mezclado, tópicos que se tratan en el capítulo siguiente.

Las ecuaciones (10.92) y (10.93) permiten el cálculo directo de los efectos de la presión y la temperatura sobre la energía de Gibbs en exceso. Por ejemplo, una mezcla equimolar de benceno y ciclohexano a 25°C y 1 bar tiene un volumen en exceso de aproximadamente 0.65 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ y una entalpía en exceso de aproximadamente 800 J mol^{-1}. Así, en estas condiciones,

$$\left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} = \frac{0.65}{(83.14)(298.15)} = 2.62 \times 10^{-5}\ \text{bar}^{-1}$$

Y

$$\left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{-800}{(8.314)(298.15)^2} = -1.08, \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$$

La observación más interesante acerca de estos resultados es que sc requiere un cambio de presión de más de 40 bar para tener un efecto sobre la energía de Gibbs en exceso, equivalente al ocasionado por un cambio en la temperatura de 1 K. Esta es la razón por la cual para los líquidos a presiones bajas el efecto de la presión sobre la energía de Gibbs en exceso (y por consiguiente sobre los coeficientes de actividad) a menudo no se toma en consideración.

Como la relación de propiedad fundamental de la ecuación (10.50) proporciona una información completa de una propiedad a partir de la ecuación de estado canónica que expresa G/RT como una función de ***T, P*** y la composición, así la relación fundamental de propiedad ***residual,*** ecuación (10.51) o (10.52), proporcionan información completa de la propiedad ***residual*** a partir de una ecuación de estado ***PVT,*** de los datos ***PVT*** o de las correlaciones ***PVT*** generalizadas. Sin embargo, para una información completa de la propiedad, se necesita la adición, a los datos ***PVT,*** de las capacidades caloríficas de estado gaseoso ideal de las especies comprendidas en el sistema.

Dada una ecuación para G^E/RT como una función de sus variables canónicas, ***T, P*** y composición, la relación fundamental de propiedad en exceso, ecuación (10.88) o (10.91), proporciona información completa de la propiedad enexceso. No obstante, esta formulación representa una información sobre la propiedad en exceso menos completa que la formulación de propiedad residual, porque no dice nada acerca de las propiedades de las especies químicas puras constituyentes.

10.10 Enlace de hidrógeno y complejación por transferencia de carga

El potencial intermolecular está dominado en las pequeñas separaciones por las repulsiones y en las grandes separaciones por atracciones que varían aproximadamente como r^{-6} (sección 3.8). Estas interacciones se denominan "físicas" porque sus orígenes se explican sobre la suposición de que las especies que interactúan conservan sus identidades. Para algunos sistemas, operan primariamente en separaciones intermedias otra clase de interacciones llamadas "cuasiquímicas" por ejemplo, a $r \approx r_0$ (véase la figura 3.17). Como el nombre lo sugiere, las fuerzas cuasiquímicas se manifiestan como fuertes interacciones de atracción en las cuales las especies que participan se combinan para formar nuevas entidades químicas. Abajo se describen dos clases importantes de interacciones cuasiquímicas: el enlace de hidrógeno y la complejación por transferencia de carga.

Para una explicación del enlace de hidrógeno, es indispensable el concepto de *electronegatividad.* De acuerdo con la teoría de enlace de valencia, los átomos que se combinan para formar una molécula comparten electrones. Si los átomos enlazados son idénticos (por ejemplo, los átomos de Cl en una molécula de Cl_2), los electrones enlazantes son compartidos igualmente entre los átomos. Sin embargo,

Tabla 10.1: Electronegatividad **de Pauling χ_P para algunos elementos no metálicos.**

Elemento	χ_P	Elemento	χ_P
F			
O	4.0 3.5	C1	2.5 2.5
N	**3.0**	**S**	**2.5**
Cl	**3.0**	**Se**	**2.4**
Br	**2.8**	H	**2.1**

si los átomos son diferentes (por ejemplo, los átomos de H y Cl del HCl), los electrones compartidos son atraídos generalmente más fuertemente por uno de los átomos (el Cl en el caso del HCl), y este átomo se dice que es *más electronegativo* que el otro. Así, la electronegatividad es una medida de la capacidad relatñva de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia él.

La noción de electronegatividad fue introducida en 1932 por Pauling,[11] el primero de varios en proponer una escala cuantitativa para su expresión. Basada en gran parte sobre datos termoquímicos, la electronegatividad de Pauling χ_P supone valores entre aproximadamente 0.7 y 4.0 para aquellos elementos que se sabe participan en la formación de compuestos. Los elementos metálicos tiene-n valores menores que 2.0, aproximadamente; los no metales, valores aproximadamente mayores que 2.0. En la tabla 10.1 se presentan las electronegatividades de Pauling para diez elementos no metálicos. De éstos, el flúor es el más electronegativo (χ_P = 4.0) y el hidrógeno el menos electronegativo (χ_P = 2.1).

Un enlace de hidrógeno intermolecular se forma entre una molécula donadora de hidrógeno (se representa convencionalmente como A-H) y un sitio receptor rico en electrones (identificado convencionalmente por la letra B). La entidad A es un átomo (posiblemente unido a otros átomos), el cual es más electronegativo que el hidrógeno. El sitio B receptor de hidrógeno puede ser un átomo más electronegativo que el hidrógeno; el sitio puede ser también un enlace doble o triple, o puede ser un anillo hidrocarbonado aromático. El complejo que tiene un enlace de hidrógeno se representa convencionalmente como A-H . . . B, en donde los tres puntos indican el enlace de hidrógeno.

Entre los ejemplos de fuertes donadores de hidrógeno se incluyen el fluoruro de hidrógeno (HF), el agua (HOH) , el peróxido de hidrógeno (HOOH) , los alcoholes (ROH), los ácidos carboxílicos (RCOOH), el amoniaco (H_2NH), las aminas primarias (RNH_2) y las aminas secundarias (R_2HN). En cada una de estas moléculas, uno o más átomos de hidrógeno están unidos a un átomo de un elemento altamente electronegativo (F, 0 o N; véase la tabla 10.1). Los ácidos halogenados, HCl, HBr y HI, también son donadores de hidrógeno, como lo son algunas pocas especies que contienen el enlace C-H. Sin embargo, la diferencia en electronegatividad entre el carbono y el hidrógeno no es grande (tabla 10.1), y la capacidad del H en C-H para actuar como donador de hidrógeno parece posible sólo cuando el átomo mismo de carbono está unido a átomos altamente electronegativos o a sitios ricos en electrones. Ejemplos verificados de donadores C-H de hidrógeno incluyen el cloroformo (Cl_3CH), diclorometano (Cl_2CH_2) y cianuro de hidrógeno (NCH).

Los elementos altamente electronegativos F, 0 y N, sirven como sitios atómicos receptores de hidrógeno. Por tanto, HF HOH, HOOH, ROH, RCOOH, H_2NH, R_2NH y NCH son receptores de hidrógeno. Pero también lo son los aldehídos (ROCH), las cetonas (ROCR), los éteres (ROR), los ésteres (ROCOR) y las aminas terciarias (R_3N), especies que no tienen hidrógenos activos.

El fenómeno del enlace de hidrógeno se puede racionalizar fácilmente. El H en una especie donadora A-H es deficiente en electrones debido a la mayor

[11]Linus Pauling (1901-1944), químico americano laureado dos veces con el Premio Nobel.

Tabla 10.2: Interacciones de enlaces de hidrógeno entre pares de especies ($\mathcal{D}$ = **donadora de** H no **asociativa;** $\mathcal{A}$ = receptora de **H no asociativa;** $\mathcal{AD}$ = **especie asociativa)**

	$\mathcal{D}(1)$	$\mathcal{A}(1)$	$\mathcal{AD}(1)$
$\mathcal{D}(2)$	No enlace **de H**	$\mathcal{D}(2)\ldots\mathcal{A}(1)$	$\mathcal{D}(2)\ldots\mathcal{AD}(1)$ $\mathcal{AD}(1)\,.\,.\,\mathcal{AD}(1)$
$\mathcal{A}(2)$	$\mathcal{D}(1)\,.\,.\,A(2)$	**No enlace de H**	$\mathcal{AD}(1)\,.\,.\,A(2)$ $\mathcal{AD}(1)\,.\,\mathcal{AD}(1)$
$\mathcal{AD}(2)$	$\mathcal{D}(1)\cdot.\cdot\mathcal{AD}(2)$ $\mathcal{AD}(2)\cdot..\mathcal{AD}(2)$	$\mathcal{AD}(2)\,.\,.\,\mathcal{A}(1)$ $\mathcal{AD}(2)\,.\,\mathcal{AD}(2)$	$\mathcal{AD}(1)\ldots\mathcal{AD}(2)$ $\mathcal{AD}(2)\ldots\mathcal{AD}(1)$ $\mathcal{AD}(1)\ldots\mathcal{AD}(1)$ $\mathcal{AD}(2)\ldots\mathcal{AD}(2)$

electronegatividad de A. Por ello, el H es atraído al sitio receptor B rico en electrones. Desafortunadamente, este cuadro electrostático tan simple no es capaz de explicar cuantitativamente algunas características importantes del enlace de hidrógeno.[12] Como resultado, una contribución algebraica generalmente no se puede adscribir a la función del potencial intermolecular $\mathcal{U}(r)$ para las interacciones del enlace de hidrógeno. A pesar de ello, se pueden indicar, por ejemplo, las clases de pares intermoleculares para las cuales las interacciones de enlace de hidrógeno son importantes. La conveniencia sugiere la división de interacciones de enlace de hidrógeno en dos clases: ***asociación y solvatación.***

La asociación es una interacción atractiva entre moléculas ***de la misma*** clase. En el contexto del enlace de hidrógeno, una especie que se asocia debe tener ambos, un hidrógeno activo y un sitio receptor de hidrógeno. Los ejemplos incluyen el agua (el 0 es un sitio receptor), el amoniaco (con N como sitio receptor), los alcoholes, las aminas primarias y secundarias y los ácidos carboxílicos. El enlace de hidrógeno por asociación se refleja con frecuencia en forma por demás dramática en las propiedades (por ejemplo, los puntos de ebullición, los calores de vaporización y las viscosidades) de las especies puras.

La solvatación es una interacción atractiva entre especies moleculares ***diferentes.*** Con respecto al enlace de hidrógeno, la solvatación ocurre entre una especie que es un donador de hidrógeno y otra que es un receptor de hidrógeno. En la solvatación "pura", ninguna de las especies se asocia; un ejemplo es el sistema acetona/cloroformo, en el cual el cloroformo es (sólo) un donador de hidrógeno y la acetona (sólo) un receptor de hidrógeno. Sin embargo, la solvatación puede ocurrir entre dos asociadores (por ejemplo, etanol y agua), entre un asociador y un donador de hidrógeno (por ejemplo, etanol y cloroformo) y entre un asociador y un receptor de hidrógeno (por ejemplo, etanol y acetona).

En la tabla 10.2 se sugieren los tipos de interacciones de enlace de hidrógeno que pueden ocurrir entre moléculas de varias clases. Aquí $\mathcal{D}$ indica **una especie**

[12]Véase por ejemplo, J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3a. ed., pp. 268-272, Harper & Row, Nueva York, 1983.

donadora de hidrógeno no asociativa (por ejemplo, Cl_3CH o Br_3CH), $\mathcal{A}$ es una especie receptora de hidrógeno no asociativa [por ejemplo, $(CH_3)_2CO$ o $(C_2H_5)_2O$] y $\mathcal{AD}$ es una especie que se puede asociar por enlaces de hidrógeno [por ejemplo, CH_3OH o $(C_2H_5)_2NH$]. Las mezclas que contienen dos diferentes especies asociativas ofrecen una variedad más rica de oportunidades para el enlace de hidrógeno. Por ejemplo, en una mezcla binaria de amoniaco (1) y agua (2), los dímeros por enlaces de hidrógeno se pueden formar de cuatro maneras, dos por solvatación y dos por asociación:

```
H        H                  H
N-H · · · O          HO-H · · · NH
H        H                  H

H        H                  H
N-H · · · NH         HO-H · · · O
H        H                  H
```

Existe una evidencia experimental indudable para las interacciones cuasiquímicas entre ciertos compuestos polares no donadores de hidrógeno (por ejemplo, la piridina, las cetonas y los aldehídos) y los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, el benceno). En estos casos, los compuestos polares no tienen hidrógenos activos y, por tanto, la interacción no puede ser enlace de hidrógeno. A pesar de ello, parece formarse un complejo. Mulliken[13] dio el nombre de ***complejo donador-receptor de electrón*** a éstas y a otras entidades; más comúnmente reciben el nombre de complejos ***de transferencia de carga.*** La explicación apropiada de la complejación por transferencia de carga requiere el uso de conceptos de la teoría de orbitales moleculares, lo cual sería imposible de desarrollar aquí. Adicionalmente, debido a la aparente casi ubicuidad del fenómeno de transferencia de carga y a las fuerzas ampliamente variables de las interacciones, con frecuencia es difícil ***predecir*** el momento en el que sus contribuciones a las fuerzas intermoleculares serán significativas. Mulliken y Person (*loc. cit.*) ofrecen una guía, pero la mayor parte de los ingenieros deben considerar la complejación por transferencia de carga como una explicación auxiliar, más que como un ejercicio de predicción. Su papel es más claro para las clases de sistemas que se mencionaron al principio de este párrafo.

10.11 Comportamiento de las propiedades en exceso de mezclas líquidas

Las peculiaridades del comportamiento de la mezcla líquida son reveladas más dramáticamente en las propiedades en exceso. Aquellas de interés primario son G^E (o G^E/RT) junto con H^E y S^E, las cuales están relacionadas con la derivada de G^E con respecto a la temperatura. Como se sugiere en la sección 10.9, las propiedades líquidas a temperaturas normales no son influidas radicalmente por la presión.

[13] R. S. Mulliken y W. B. Person, ***Molecular*** Complexa: ***A Lecture*** and ***Reprint Volume***, Wiley-Interscience, Nueva York, 1969.

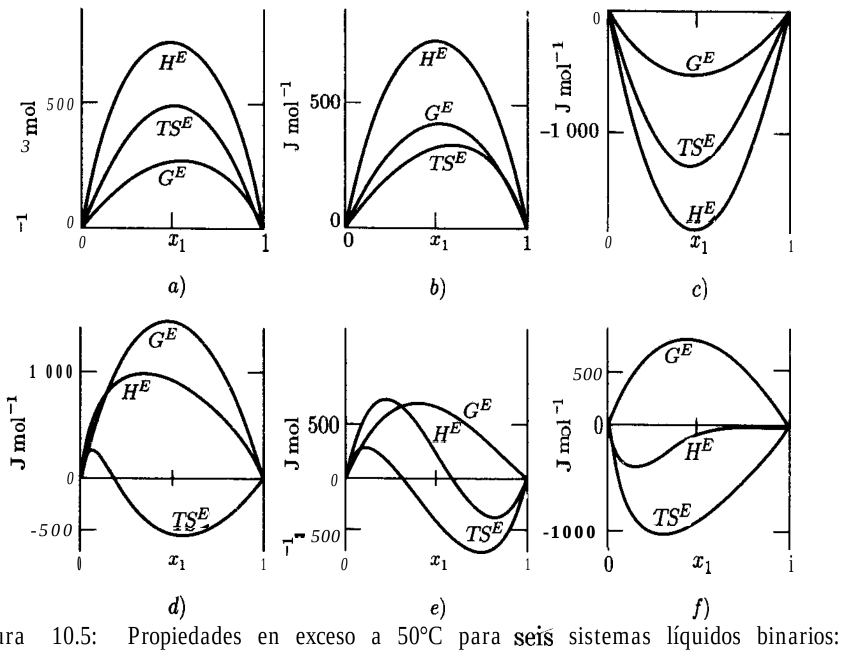


Figura 10.5: Propiedades en exceso a 50°C para seis sistemas líquidos binarios: *a*) cloroformo(1)/*n*-heptano(2); *b*) acetona(1)/metanol(2); *c*) acetona(1)/cloroformo(2); *d*) etanol(1)/*n*-heptano(2); e) etanol(1)/cloroformo(2); *f*) etanol(1)/agua(2).

La energía de Gibbs en exceso se desprende de experimentos a través de la reducción de datos de equilibrio vapor/líquido, y H^E se determina por experimentos de mezclado (véase el capítulo ll.). La entropía en exceso no se mide directamente, sino que se encuentra a partir de la ecuación general

$$G^E = H^E - TS^E \tag{10.99}$$

la cual proviene de las ecuaciones (6.3) y (10.86), de la definición de G *y* de la definición de una propiedad en exceso.

En la figura 10.5 se ilustra la dependencia de la composición de G^E, H^E y TS^E para seis mezclas líquidas binarias a 50°C y a una presión aproximada a la atmosférica. Por consistencia con la ecuación (10.99), se traza una gráfica del producto TS^E, más que de la S^E misma. Aunque los sistemas exhiben una diversidad de comportamiento, se deben notar las características comunes siguientes:

1. Todas las propiedades en exceso se convierten en cero a medida que las especies se aproximan a la pureza.
2. Aunque G^E contra x_1 es de forma aproximadamente parabólica, ambas H^E y TS^E presentan dependencias individualistas de la composición.
3. Cuando una propiedad en exceso M^E tiene un solo signo (como lo hace G^E en los seis casos), el valor extremo de M^E (máximo o mínimo) se da con frecuencia cerca de la composición equimolar.

La característica 1 es una consecuencia de la definición, ecuación (10.86); a medida que cualquier x_1 se aproxime a la unidad, M y M^{id} se aproximan ambas a M_i, la propiedad correspondiente de i pura. Las características 2 y 3 son generalizaciones que se basan en la observación y, por tanto, admiten excepciones (por ejemplo, nótese el comportamiento de H^E para el sistema etanol/agua).

Como se sugiere en la figura 10.5, las principales propiedades en exceso (G^E, H^E y S^E) pueden exhibir una diversidad de combinaciones de signos. Los signos y las magnitudes relativas de estas cantidades son útiles para los propósitos cualitativos de la ingeniería, así como para dilucidar los fenómenos moleculares que son la base del comportamiento observado de la solución. Abbott *et al.*[14] han organizado datos de $G^E/H^E/S^E$ para aproximadamente 400 mezclas líquidas binarias en un esquema visual que permite la identificación de patrones, tendencias y normas de comportamiento con respecto al *tipo de* mezcla. A continuación, se describe la base del esquema y se presentan algunas pocas generalizaciones importantes que surgen del examen de datos representativos.

Las propiedades en exceso para las mezclas líquidas dependen principalmente de la temperatura y la composición y, por consiguiente, la comparación de datos para mezclas diferentes se hace mejor a T y x *fijas*. Dado que muchos datos de M^E se obtienen a temperaturas cercanas a la ambiente, se escoge la T a 298.15 K (25°C). Como antes se anotó, los valores extremos de M^E ocurren con frecuencia cerca de la composición equimolar; por ello se fija $x_1 = x_2 = 0.5$.

La división de la ecuación (10.9 9) por RT la pone en una forma adimensional:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} \tag{10.100}$$

Las seis combinaciones posibles de signo para las tres propiedades en exceso se enumeran en la tabla 10.3. Cada combinación define una región en el *diagrama* de G^E/RT contra H^E/RT que se muestra en forma de bosquejo como la figura 10.6.

Tabla 10.3: Definición de regiones en el *diagrama* de G^E/RT *contra* H^E/RT.

Región	Signo G^E	Signo H^E	Signo S^E
1	+	+	+
II	+	+	-
III	+	-	
Iv	-	-	-
v	-		+
VI	-	+	+

[14]M. M. Abbott, J. P. O'Connell y Twenty Rensselaer Students, *Chem. Eng. Educ.*, vol. 28, pp. 18-23 y 77, 1994.

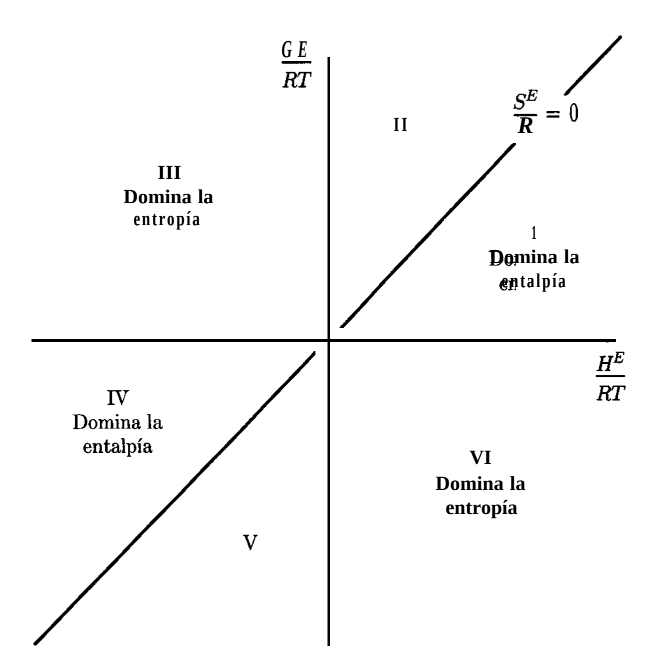


Figura 10.6: Diagrama de G^E/RT contra H^E/RT en forma de bosquejo.

A lo largo de la línea diagonal en la figura 10.6, $S^E = 0$. En las regiones a la derecha de la diagonal (V, VI y I), S^E es positiva; para las regiones a la izquierda de la diagonal (II, III y IV), S^E es negativa. Las líneas S^E de no cero constante son paralelas a la diagonal.

Al modelar y racionalizar el comportamiento de G^E es conveniente poder enfocar la atención sobre las contribuciones *entálpicas* (energéticas) *y entrópicas*, una separación sugerida en las ecuaciones (10.99) y (10.100). De acuerdo con estas ecuaciones, G^E puede ser positiva o negativa si H^E *y* S^E tienen el mismo signo. Si H^E *y* S^E son positivas y si G^E también es positiva, entonces $H^E > TS^E$ *y* "domina la entalpía", si H^E *y* S^E son positivas y G^E es negativa, entonces $TS^E > H^E$ *y* "domina la entropía". Se aplican razonamientos similares cuando ambas H^E y S^E son negativas, llevando a la identificación de las regiones 1 y IV sobre el diagrama de G^E/RT contra H^E/RT como regiones de *dominio de la entalpía*, y de las regiones III *y VI* como regiones de *dominio de la entropia.* Las nociones de dominio de la entalpía y de entropía pueden servir de ayuda para la explicación de los orígenes moleculares del comportamiento observado en las propiedades de la mezcla.

Abbott *et* al. clasifican las mezclas binarias orgánicas y acuosas/orgánicas mediante un esquema simple basado en los conceptos de enlaces de hidrógeno (véase la sección 10.10). Una especie pura se coloca en la categoría de no polar ("NP", por ejemplo, el benceno, el tetraclornro de carbono o el n-heptano); polar pero no asociativa ("NA?', por ejemplo, acetona, cloroformo o éter dietílico); o bien polar y

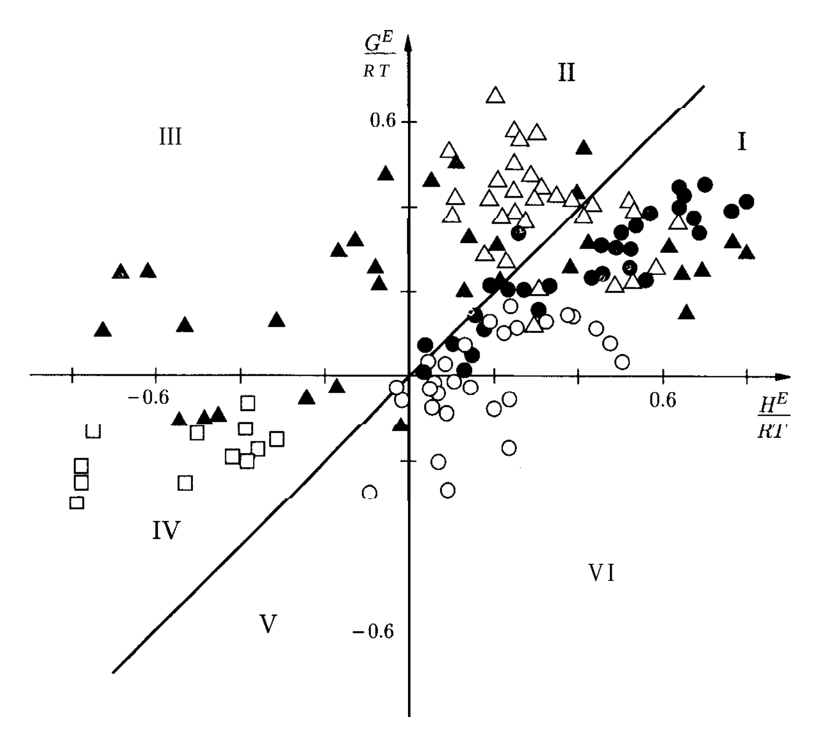


Figura 10.7: Propiedades en exceso equimolares para 135 mezclas binarias a 298.15 K. Leyenda: 0 mezclas NP/NP; ● mezclas NA/NP; mezclas A AS/NP; las mezclas ▲ AS/NA y AS/AS; □ mezclas de solvatación NA/NA.

asociativa ("AS", por ejemplo, ácido acético, etanol o agua). Con estas categorías de las especies puras, existen entonces seis tipos de mezclas binarias: NP/NP (por ejemplo, bencenoln-heptano, figura 10.5*d*), NA/NA (por ejemplo, acetona/cloroformo, figura 10.5*c*), AS/NA (por ejemplo, etanol/cloroformo, figura 10.5*e*) y AS/AS (por ejemplo, etanol/agua, figura 10.5*f*).

La figura 10.7 es una gráfica de los datos de G^E/RT contra H^E/RT para 135 mezclas binarias diferentes, a 298 K, con sistemas que se distinguen de acuerdo con el esquema de clasificación NP/NA/AS. Por claridad, se omiten los datos para los cuales las tres principales propiedades en exceso son muy pequeñas. A primera vista la figura parece caótica, pero al estudiarla emergen patrones importantes. Se enlistan primero algunos pocos; cuando se dan estadísticas, se aplican al conjunto completo de datos analizados por Abbott *et al.*

1. Aproximadamente el 85% de todas las mezclas exhiben G^E positiva o H^E positiva (regiones 1, II, III y VI); aproximadamente 70% tienen G^E positiva y H^E positiva (regiones 1 y II). Así, las G^E y H^E positivas son las "normas".
2. Aproximadamente 60% de toda las mezclas caen en las regiones 1 y IV, con sólo alrededor de 15% en las regiones III y VI. Así, es más probable que la

entalpía sea la que domine, más que la entropía, el comportamiento de la solución.

3. Las mezclas NP/NP (los círculos abiertos en la figura 10.7) tienden a concentrarse en las regiones 1 y VI. Para tales mezclas, H^E y S^E son normalmente positivas. Cuando G^E es positiva (dominio de la entalpía), G^E/RT raramente excede a 0.2. Si G^E es negativa (dominio de la entropía), G^E/RT raramente es menor de -0.2.

4. Las mezclas NA/NP (los círculos llenos) caen a menudo en la región 1, con incursiones significativas ocasionales en la región II. Así, G^E y H^E son positivas, como normalmente es S^E. Ambas G^E y H^E pueden ser grandes.

5. Las mezclas AS/NP (los triángulos abiertos) ocupan invariablemente las regiones 1 o II, con el comportamiento de la región II (S^E negativa) favorecido cuando la especie polar es un asociador muy fuerte, por ejemplo un alcohol o un ácido carboxílico. En el último caso, G^E puede ser extremadamente grande debido a los efectos de las H^E positiva y S^E negativa [véase la ecuación (10.99)].

6. Las mezclas que contienen dos especies polares presentan una diversidad de comportamientos. Posiblemente la clase más fácil para ponerlos en una categoría es la solvatación pura, en la cual una especie es un donador de hidrógeno, no asociativo, y la otra es un receptor de hidrógeno, no asociativo. Aquí, a menos que una de las especies tenga una polaridad extremadamente elevada (por ejemplo, el acetonitrilo), el comportamiento de la región IV obtiene: G^E, H^E y S^E son todas negativas (dominio de la entalpía). Los ejemplos están representados por los cuadrados abiertos en la figura 10.7. Para las mezclas AS/NA y AS/AS (los triángulos llenos en la figura 10.7), se dispone de una variedad de posibilidades de enlaces de hidrógeno (véase la tabla 10.2), y es imposible hacer fácilmente algunas generalizaciones. Sin embargo, es de notar que éstos son tipos de mezclas con representación significativa en la región III: aquí, ambas H^E y S^E son negativas, pero domina la entropía..

PROBLEMAS

10.1. ¿Cuál es el cambio en la entropía cuando 0.7 m^3 de CO_2 y 0.3 m^3 de N_2, cada uno a 1 bar y 25°C, se combinan para formar una mezcla gaseosa homogénea en las mismas condiciones? Considérelos gases ideales.

10.2. Un recipiente, dividido en dos partes mediante una separación, contiene 4 moles de gas nitrógeno a 75°C y 30 bar de un lado y 2.5 moles de gas argón a 130°C y 20 bar en el otro. Si se elimina la separación y los gases se mezclan adiabática y completamente, ¿cuál es el cambio en la entropía? Considere al nitrógeno un gas ideal con $C_V = (572)R$ y al argón un gas ideal con $C_V = (3/2)R$.

10.3. Una corriente de nitrógeno que fluye a la velocidad de 2 kg s^{-1} y otra corriente de hidrógeno que fluye a la velocidad de 0.5 kg s^{-1} se mezclan adiabáticamentc en un

proceso de flujo uniforme. Si se considera que los gases son ideales, ¿cuál es la velocidad de aumento de la entropía como resultado del proceso?

10.4. Demuestre que la "masa molar parcial" de una especie en solución es igual a su masa molar (peso molecular).

10.5. Demuestre que una propiedad *específica* parcial de una especie en solución se obtiene por división de la propiedad molar parcial entre la masa molar (peso molecular) de la especie.

10.6. Si la densidad molar de una mezcla binaria está dada por la expresión empírica

$$\rho = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2$$

encuentre las expresiones correspondientes para $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$.

10.7. A partir de los datos siguientes del factor de compresibilidad para CO_2 a 150°C, prepare gráficas de la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del CO_2 contra P para presiones hasta de 500 bar. Compare las curvas que resultan con las encontradas a partir de la correlación generalizada que se representa por la ecuación (10.64).

P/bar	Z	P/bar	Z
10	0.985	100	0.869
20	0.970	200	0.765
40	0.942	300	0.762
60	0.913	400	0.824
80	0.885	500	0.910

10.8. Para SO_2 a 600 K y 300 bar, determine una buena estimación de la fugacidad y de G^R/RT.

10.9. Estime la fugacidad del isobutileno como un gas:

a) A 280°C y 20 bar.

b) A 280°C y 100 bar.

10.10. Estime la fugacidad del ciclopentano a 110°C y 275 bar. A 110°C, la presión de vapor del ciclopentano es 5.267 bar.

10.11. Estime la fugacidad del l-buteno líquido a 120°C y 34 bar. A 120°C la presión del vapor del l-buteno es 25.83 bar.

10.12. A partir de los datos en las tablas de vapor, determine una buena estimación de f/f^{sat} para agua líquida a 150°C y 150 bar, donde f^{sat} es la fugacidad del líquido saturado a 150°C.

10.13. El vapor de agua a 9 000 kPa y 400°C experimenta un cambio isotérmico de estado hasta una presión de 300 kPa. Determine la relación de la fugacidad entre el estado final y el estado inicial.

10.14. El vapor de agua a 1000 (psia) y 800 (°F) experimenta un cambio isotérmico de estado hasta una presión de 50 (psia). Determine la relación de la fugacidad entre el estado final y el estado inicial.

10.15. Estime la fugacidad deln-pentano líquido a la temperatura de su punto de ebullición normal y 200 bar.

10.16. Estime la fugacidad del isobutileno líquido a la temperatura de su punto de ebullición normal y 300 bar.

10.17. Estime la fugacidad del l-buteno líquido a la temperatura de su punto de ebullición normal y 150 bar.

10.18. Prepare gráficas de f contra P y de ϕ contra P para el cloroformo a 200°C, para el intervalo de presión de 0 a 40 bar. A 200°C, la presión de vapor del cloroformo es 22.27 bar. Suponga que la ecuación (10.64) es válida para la fase de vapor y que el volumen molar del líquido saturado se da mediante la ecuación (3.52).

10.19. Prepare gráficas de f contra P y de ϕ contra P para el isobutano a 40°C, para el intervalo de presión de 0 a 10 bar. A 40°C la presión de vapor del isobutano es 5.28 bar. Suponga que la ecuación (10.64) es válida para la fase de vapor y que el volumen molar del líquido saturado está dado por la ecuación (3.52).

10.20. La humedad, relativa a la cantidad de humedad en el aire atmosférico, está dada por ecuaciones derivadas de la ley del gas ideal.

a) La ***humedad absoluta*** $\mathcal{H}$ se define como la masa de vapor de agua en una unidad de masa de aire seco. Demuestre que está dada por

$$\mathcal{H} = \frac{\mathcal{M}_{H_2O}}{\mathcal{M}_{aire}} \frac{p_{H_2O}}{P - p_{H_2O}}$$

en donde $\mathcal{M}$ representa una masa molar y p_{H_2O} es la presión parcial del vapor de agua, o sea, $p_{H_2O} = y_{H_2O}P$.

b) La ***humedad de*** saturación $\mathcal{H}^{sat}$ se define como el valor de $\mathcal{H}$ cuando el aire está en equilibrio con un gran cuerpo de agua pura. Demuestre que está dada por

$$\mathcal{H}^{sat} = \frac{\mathcal{M}_{H_2O}}{\mathcal{M}_{aire}} \frac{P^{sat}_{H_2O}}{P - P^{sat}_{H_2O}}$$

en donde $P^{sat}_{H_2O}$ es la presión de vapor del agua a la temperatura ambiente.

c) El ***porcentaje de humedad*** se define como la relación entre $\mathcal{H}$ y su valor de saturación, expresada como un porcentaje. Por otro lado, la ***humedad relativa se*** define como la relación entre la presión parcial del vapor de agua en aire y su presión de vapor, expresada como un porcentaje. ¿Cuál es la relación entre estas dos cantidades?

10.21. Para una solución líquida binaria en particular, a T y P constantes, las entalpías molares de mezclas se representan por la ecuación

$$H = x_1(a_1 + b_1x_1) + x_2(a_2 + b_2x_2)$$

en donde a_i y b_i son constantes. Dado que la ecuación tiene la forma de la ecuación (10.11), puede ser que

$$\bar{H}_1 = a_1 + b_1 x_1 \qquad \text{y} \qquad \bar{H}_2 = a_2 + b_2 x_2$$

Derive expresiones para H_1 y H_2 y demuestre si esto es válido.

10.22. Suponga que la ecuación siguiente es válida para una solución líquida binaria a *T* y *P* constantes:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{1}{x_1 + x_2 A}\right) + x_2 \ln\left(\frac{1}{x_2 + x_1 B}\right)$$

en donde *A* y *B* son constantes para una *T* y una *P* dadas. Como la ecuación tiene la forma de la ecuación (10.97), puede ser que

$$\gamma_1 = \frac{1}{x_1 + x_2 A} \qquad \text{y} \qquad \gamma_2 = \frac{1}{x_2 + x_1 B}$$

Derive las expresiones para γ_1 y γ_2 demostrando si esto es cierto.

10.23. Se han reportado las expresiones siguientes para los coeficientes de actividad dc las especies 1 y 2 en una mezcla líquida binaria a *T* y *P* dadas:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2\,(0.273 + 0.096x_1)$$
$$\ln\gamma_2 = x_1^2\,(0.273 - 0.096x_2)$$

a) Determine la expresión implicada para G^E/RT.

b) Genere expresiones para $\ln\gamma_1$ y $\ln\gamma_2$ a partir del resultado de a).

c) Compare los resultados de *b*) con las expresiones reportadas para $\ln\gamma_1$ y $\ln\gamma_2$. Explique cualquier discrepancia. ¿Es posible que sean correctas las cxprcsioncs reportadas?

10.24. Para el sistema etileno (1)/propileno (2) como un gas, estime $\hat{f}_1$, $\hat{f}_2$, $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ a t = 150°C, *P* = 30 bar y $y_1 = 0.35$:

a) Por medio de la aplicación de las ecuaciones (10.67) y (10.68).

b) Suponiendo que la mezcla es una solución ideal.

10.25. Para el sistema metano (1)/etano (2)/propano (3), como un gas, estime $\hat{f}_1$, $\hat{f}_2$, $\hat{f}_3$, $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$ y $\hat{\phi}_3$ a $t = 100$°C, *P* = 35 bar, $y_1 = 0.21$ y $y_2 = 0.43$:

a) Aplicando la ecuación (10.69).

b) Suponiendo que la mezcla es una solución ideal.

10.26. Con referencia al ejemplo 10.4,

a) Aplique la ecuación (10.7) a la ecuación *(A)* para vcrifícar las ecuaciones (*B*) y (*C*).

b) Demuestre que las ecuaciones (B) y (C) , cuando se combinan de acuerdo con la ecuación (10. ll), regeneran a la ecuación *(A)* .

c) Demuestre que las ecuaciones (B) y (C) satisfacen la ecuación (10.14), conocida como ecuación de Gibbs/Duhem.

d) Demuestre que a T y P constantes,

$$(d\bar{H}_1/dx_1)_{x_1=1} = (d\bar{H}_2/dx_1)_{x_1=0} = 0$$

e) Con los valores para H, $\bar{H}_1$ y $\bar{H}_2$, calculados a partir de las ecuaciones *(A)* , *(B)* y (C) trace una gráfica contra x_1. Marque los puntos $H_1, H_2, \bar{H}_1^\infty$ y $\bar{H}_2^\infty$ y demuestre sus valores.

10.27. El volumen molar ($cm^3\ mol^{-1}$) de una mezcla líquida binaria a T y P está dada por

$$V = 120x_1 + 70x_2 + (15x_1 + 8x_2)x_1x_2$$

Para la T y P dadas,

a) Encuentre expresiones para los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2.

b) Demuestre que cuando estas expresiones se combinan de acuerdo con la ecuación (10. ll), se recupera la ecuación dada para V.

c) Demuestre que estas expresiones satisfacen la ecuación (10.14), la ecuación de Gibbs/Duhem.

d) Demuestre que $(d\bar{V}_1/dx_1)_{x_1=1} = (d\bar{V}_2/dx_1)_{x_1=0} = 0$.

e) Trace una gráfica contra x_1 con los valores de V, $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ calculados a partir de la ecuación dada para V y por las ecuaciones desarrolladas en a). Identifique los puntos V_1, V_2, $\bar{V}_1^\infty$ y $\bar{V}_2^\infty$, y demuestre sus valores.

10.28. La energía de Gibbs en exceso de una mezcla líquida binaria a T y P está dada por

$$G^E/RT = (-2.6x_1 - 1.8x_2)x_1x_2$$

Para T y P dadas,

a) Encuentre expresiones para $\ln \gamma_1$ y para $\ln \gamma_2$.

b) Demuestre que cuando estas expresiones se combinan de acuerdo con la ecuación (10.97), la ecuación dada para G^E/RT se recupera.

c) Demuestre que estas expresiones satisfacen la ecuación (10.98), la ecuación de Gibbs/Duhem.

d) Demuestre que $(d \ln\gamma_1/dx_1)_{x_1=1} = (d \ln\gamma_2/dx_1)_{x_1=0} = 0$.

e) Trace una gráfica contra x_1 con los valores de G^E/RT, $\ln\gamma_1$ y $\ln\gamma_2$ calculados a partir de la ecuación dada para G^E/RT y por las ecuaciones desarrolladas en a). Identifique los puntos $\ln \gamma_1^\infty$ y $\ln \gamma_2^\infty$, y demuestre sus valores.

10.29. Para una solución ternaria a T y P constantes, la dependencia de la propiedad molar M en función de la composición está dada por

$$M = x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3 + x_1x_2x_3C$$

en donde M_1, M_2 y M_3 son los valores de M para las especies 1, 2 y 3 puras, y C es un parámetro independiente de la composición. Determine una expresión para $\bar{M}_2$ aplicando la ecuación (10.7).

10.30. Si para una solución binaria se parte de una expresión para M(o M^R o M^E) como una función de x_1 y si se aplican las ecuaciones (10.15) y (10.16) para encontrar $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ (o $\bar{M}_1^R$ y $\bar{M}_2^R$ o $\bar{M}_1^E$ y $\bar{M}_2^E$) y entonces se combinan de acuerdo con la ecuación (10.11), la expresin inicial para M se regenera. Por otro lado, si se empieza con expresiones para $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ y se combinan de acuerdo con la ecuación (10.11) y se aplican entonces las ecuaciones (10.15) y (10.16), se regeneran las expresiones iniciales para $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ si y sólo si las expresiones iniciales para estas magnitudes satisfacen una condición específica. ¿Cuál es esa condición?

10.31. Una ***presión p_i de componente puro*** para la especie i en una mezcla de gases se puede definir como la presión que ejercería la especie i si ella sola ocupara el volumen de la mezcla. Así,

$$p_i \equiv \frac{y_i RT}{V}$$

en donde y_i es la fracción mol de la especie i en la mezcla de gases y V es el volumen molar de la mezcla de gases. Note que p_i según se ha definido no es una presión parcial y_iP excepto para un gas ideal. La "ley" de Dalton de las presiones aditivas establece que la presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones de los componentes puros de las especies que la constituyen: $P = \sum_i p_i$.

a) Demuestre que la "ley" de Dalton implica que $Z = \sum_i y_i Z_i$, en donde Z_i es el factor de compresibilidad de la especie i pura evaluado a la temperatura de la mezcla, pero a la presión del componente puro.

b) Demuestre que la "ley" de Dalton implica que $\hat{\phi}_i = \phi_i$, donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad de la especie i pura evaluado a la temperatura de la mezcla, pero a la presión del componente puro.

c) ¿Cuál es la consideración de que la "ley" de Dalton es la misma y cuál es diferente de la consideración de una solución ideal?

d) Vuelva a trabajar en el ejemplo 10.8 con la consideración de que la "ley" de Dalton es aplicable.

e) Vuelva a trabajar en el ejemplo 10.8 con la consideración de que la solución es una solución ideal.

10.32. Las formas similares de las definiciones de M^E y M^R sugieren que las propiedades en exceso y las propiedades residuales deben estar relacionadas en una forma sencilla:

a) Demuestre que

$$M^E = M^R - \sum x_i M_i^R$$

b) A partir de este resultado demuestre que

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i^R - M_i^R$$

c) Aplique esto para la energía de Gibbs, y demuestre que el resultado lleva a

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$$

10.33. La numerología ingenua sugiere que debería haber $2^3 = 8$ combinaciones posibles de signo para G^E, H^E y S^E. La tabla 10.3 muestra sólo seis. ¿Por qué?

10.34. ¿Qué signos espera observar para G^E, H^E y S^E para soluciones líquidas equimolares de los pares siguientes de especies a 298 K? Explique sus respuestas.

a) Acetona/ciclohexano

b) Acetona/diclorometano

c) Anilina/ciclohexano

d) Benceno/disulfuro de carbono

e) Benceno/n-hexano

f) Cloroformo/1,4-dioxano

g) Cloroformo/n-hexano

h) Etanol/*n*-nonano

CAPÍTULO 11

TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES: APLICACIONES

Todas las ecuaciones fundamentales y las definiciones necesarias de la termodinámica de soluciones se han dado en el capítulo anterior. En este capítulo, se examinará lo que puede aprenderse a través de la experimentación. Primero, se considerarán las mediciones de datos de equilibrio vapor/líquido (EVL), cuyo uso primario se encuentra en el capítulo siguiente. Segundo, se tratarán experimentos de mezclado, los cuales proporcionan datos para cambios de propiedades en el mezclado. En particular, las aplicaciones prácticas de los cambios de entalpía en el mezclado, denominadas calor de mezclado, se presentan en detalle en la sección 11.4.

11.1 Propiedades de fase líquida a partir de datos EVL

Fugacidad

En la figura 11.1 se presenta un vaso en el cual coexisten una mezcla de vapor y una solución líquida en equilibrio vaporllíquido. La temperatura T y la presión P son uniformes en todo el vaso y se pueden medir con los instrumentos apropiados. Se pueden extraer muestras de las fases de vapor y de líquido para su análisis, y esto proporciona valores experimentales para las fracciones mol en el vapor $\{y_i\}$ y las fracciones mol en el líquido $\{x_i\}$. Para las especies i en la mezcla de vapor, la ecuación (10.47) se escribe

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$$

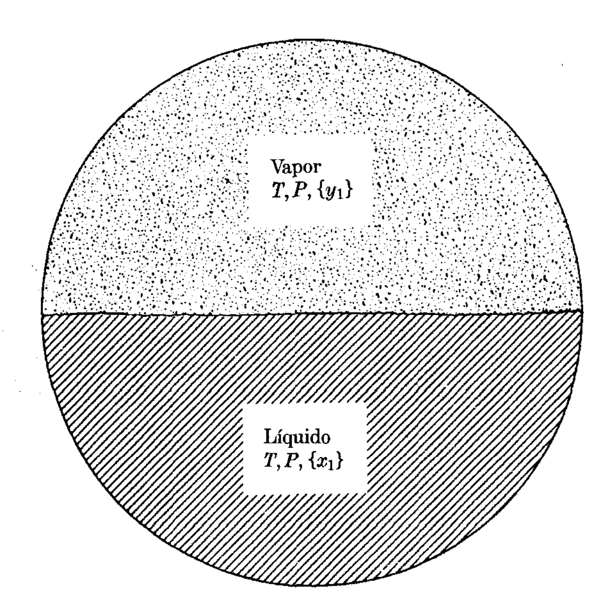


Figura 11.1: Representación esquemática de EVL.

Para el equilibrio vapor/líquido, la ecuación (10.44) requiere que $\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v$ para cada especie. Por consiguiente,

$$\hat{f}_i^l = y_i \hat{\phi}_i P$$

Pueden calcularse los valores de $\hat{\phi}_i$ con la ecuación (10.60), pero para el EVL a presión baja (hasta al menos 1 bar), las fases de vapor se aproximan usualmente a los gases ideales, para los cuales $\hat{\phi}_i = 1$. Esta consideración introduce un pequeño error, y reduce la ecuación precedente a

$$\hat{f}_i^l = y_i P$$

Así, la fugacidad de las especies i en la fase líquida está dada con una buena aproximación, por la presión parcial de las especies i en la fase de vapor. En el límite, en donde $x_i = y_i = 1$, la presión total es igual a la presión de vapor de las especies i puras, y $\hat{f}_i^l = f_i^l = P_i^{sat}$.

En la tabla 11.1, las tres primeras columnas contienen un conjunto de datos experimentales de P-x_1-y_1 para el sistema metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C.[1] Los valores de las fugacidades en la fase líquida se encuentra a partir de

$$\hat{f}_1 = y_1 P \quad \text{y} \quad \hat{f}_2 = y_2 P$$

[1] M. Díaz Peña, A. Crespo Colín y A. Compostizo, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 10, pp. 337-341, 1978.

Tabla 11.1: Datos de EVL para metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C

P/kPa	x_1	y_1	$\hat{f}_1 = y_1P$	$\hat{f}_2 = y_2P$	γ_1	γ_2
12.30(P_2^{sat})	0.0000	0.0000	0.000	12.300		1.000
15.51	0.0895	0.2716	4.212	ll.298	1.304	1.009
18.61	0.1981	0.4565	8.496	10.114	1.188	1.026
21.63	0.3193	0.5934	12.835	8.795	1.114	1.050
24.01	0.4232	0.6815	16.363	7.697	1.071	1.078
25.92	0.5119	0.7440	19.284	6.636	1.044	1.105
27.96	0.6096	0.8050	22.508	5.542	1.023	1.135
30.12	0.7135	0.8639	26.021	4.099	1.010	1.163
31.75	0.7934	0.9048	28.727	3.023	1.003	1.189
34.15	0.9102	0.9590	32.750	1.400	0.997	1.268
36.09(P_1^{sat})	1.0000	1.0000	36.090	0.000	1.000	

en donde se ha eliminado el superíndice l por simplicidad. Estos valores se muestran en las columnas 4 y 5 de la tabla 11.1, y con ellos se ha trazado la gráfica de la figura ll.2 en forma de líneas continuas. Las líneas rectas punteadas representan la ecuación (10.84), la regla de Lewis/Randall, que expresa la dependencia con respecto a la composición de las fugacidades de los constituyentes de una solución ideal:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \qquad (10.84)$$

La figura 11.2, derivada a partir de un conjunto específico de datos, ilustra las características generales de las relaciones de $\hat{f}_1$ y $\hat{f}_2$ contra x_1 para una solución líquida binaria a T constante. Aunque P en el equilibrio varía con la composición, su influencia sobre $\hat{f}_1$ y $\hat{f}_2$ es despreciable y una gráfica a T y P constantes se vería igual. Así, en la figura ll.3 puede verse un diagrama esquemático de la relación $\hat{f}_i$ contra x_i para las especies $i(i = 1,2)$ en una solución binaria a T y P constantes.

Coeficiente de actividad

La línea punteada inferior en la figura 11.3 representa de nuevo la regla de Lewis/Randall, característica del comportamiento de una solución ideal. Además, proporciona el modelo más sencillo posible para la dependencia de $\hat{f}_i$, con respecto a la composición, representando un estándar con el cual se puede comparar el comportamiento real. En realidad, el coeficiente de actividad formaliza esta comparación:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}}$$

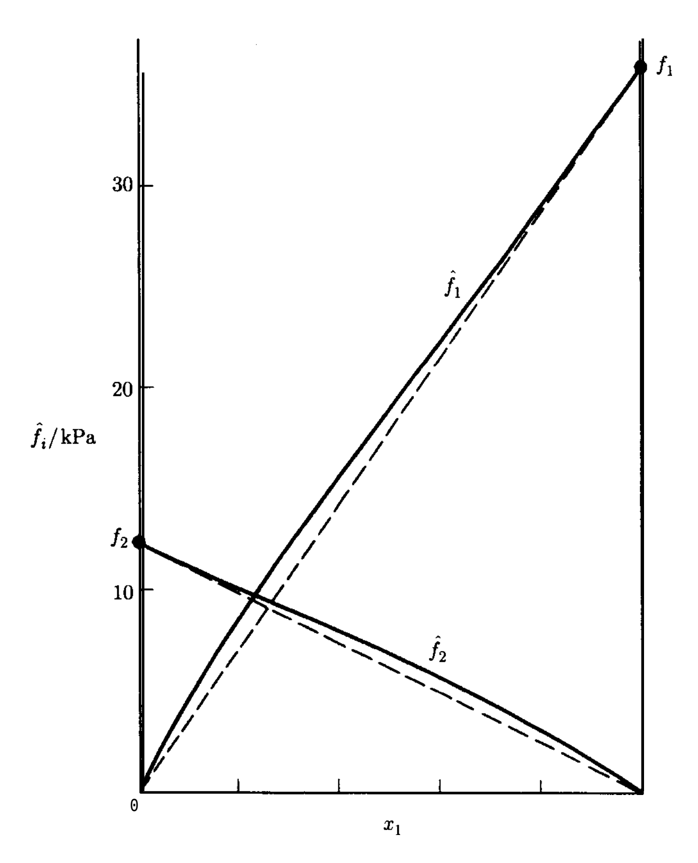


Figura 11.2: Fugacidades para metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C. La línea punteada representa la regla de Lewis/Randall.

Así, el coeficiente de actividad de una especie en solución es simplemente la relación de su fugacidad real con el valor dado por la regla de Lewis/Randall, a las mismas T, P y composición. Para fines de cálculo sustituimos para ambas $\hat{f}_i$ y $\hat{f}_i^{id}$ y así, obtener

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{11.1}$$

Esta simple ecuación es adecuada para los actuales propósitos, permitiendo calcular fácilmente los coeficientes de actividad a partir de datos experimentales de EVL a presión baja. Los valores encontrados por esta ecuación se dan en las dos últimas columnas de la tabla 11.1.

En la figura 11.3 se observa que la línea sólida que representa la dependencia de la composición real de $\hat{f}_i$ se convierte en una tangente a la línea de Lewis/Randall a $x_i = 1$. Esto es una consecuencia de la ecuación de Gibbs/Duhem, como

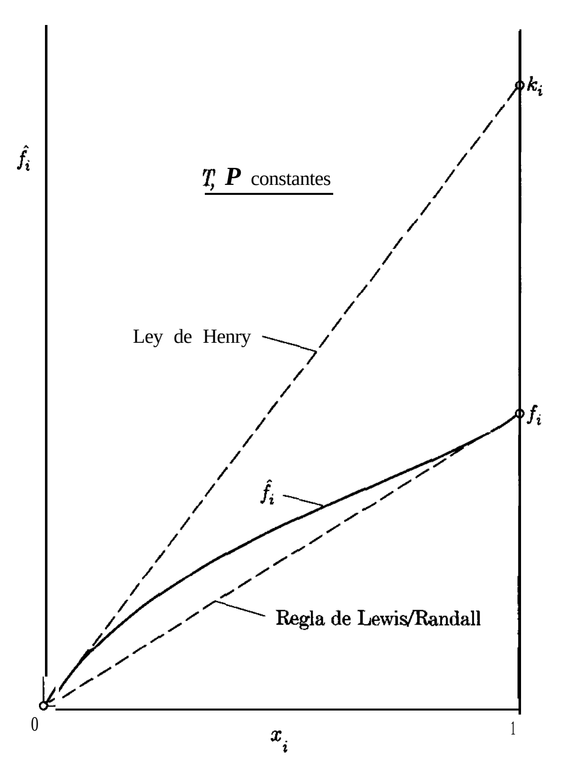


Figura 11.3: Dependencia con respecto a la composición de la fugacidad para las especies i en una solución binaria.

se demostrará a continuación. También puede observarse que en el otro límite, $\hat{f}_i$ se convierte en cero a $x_i = 0$. Así, la relación $\hat{f}_i/x_i$ es indeterminada en este límite, y la aplicación de la regla de l'Hôpital da

$$\lim_{x_i \to 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i}\right)_{x_i = 0} \equiv k_i \tag{11.2}$$

Esta ecuación define laconstante k_i ***de Henry,*** la pendiente limitante de la curva $\hat{f}_i$ contra x_i a $x_i = 0$. Como se muestra en la figura 11.3, ésta es la pendiente de una línea trazada tangente a la curva, a $x_i = 0$. Así, la ***ley de Henry,*** $\hat{f}_i = x_i k_i$, se aplica en el límite a medida que $x_i \to 0$, y debe ser de validez aproximada para valores pequeños de x_i.

La ley de Henry se relaciona con la regla de Lewis/Randall por medio de la ecuación de Gibbs/Duhem. Al escribir la ecuación (10.14) para una solución binaria y remplazar M por G, notando que $d\mu_i = d\bar{G}_i$, se obtiene

$$x_1 \, d\mu_1 + x_2 \, d\mu_2 = 0 \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

A partir de la ecuación (10.42), por diferenciación a T constante,

$$d\mu_i = RT\, d \ln \hat{f}_i$$

de donde

$$x_1\, d \ln \hat{f}_1 + x_2\, d \ln \hat{f}_2 = 0$$

Por división entre dx_1, se convierte en

$$x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} = 0 \qquad (T,\ P \text{ constantes}) \tag{11.3}$$

y la sustitución de $-dx_2$ por dx_1 en el segundo término produce

$$x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_2}$$

En forma equivalente,

$$\frac{d\hat{f}_1/dx_1}{\hat{f}_1/x_1} = \frac{d\hat{f}_2/dx_2}{\hat{f}_2/x_2}$$

En el límite a medida que $x_1 \to 1$ y $x_2 \to 0$,

$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{d\hat{f}_1/dx_1}{\hat{f}_1/x_1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{d\hat{f}_2/dx_2}{\hat{f}_2/x_2}$$

Dado que $\hat{f}_1 = f_1$ cuando $x_1 = 1$, esto se puede escribir como

$$\frac{1}{f_1}\left(\frac{d\hat{f}_1}{dx_1}\right)_{x_1=1} = \frac{(d\hat{f}_2/dx_2)_{x_2=0}}{\lim\limits_{x_2 \to 0}(\hat{f}_2/x_2)}$$

De acuerdo con la ecuación (11.2), el numerador y el denominador del lado derecho de esta ecuación son iguales; por consiguiente, se reduce a

$$\left(\frac{d\hat{f}_1}{dx_1}\right)_{x_1=1} = f_1 \tag{11.4}$$

Esta ecuación es la expresión exacta de la regla de Lewis/Randall y se aplica a soluciones verdaderas. Además, muestra que la ecuación (10.84) se -hace válida en el límite a medida que $x_1 \rightarrow 1$ y que es aproximadamente correcta para valores de x_1 cerca de la unidad. De esta derivación podemos llegar a la conclusión de que cuando la ley de Henry es válida para una especie en una solución binaria, la regla de Lewis/Randall es válida para las otras especies.

En la ecuación (10.89), puede verse $\gamma_i = \hat{f}_i / x_i f_i$; que $\gamma_i = 1$ siempre que la regla de Lewis/Randall sea válida; este resultado por consiguiente se obtiene para $x_i = 1$. Más aún, la diferenciación a T y P constantes de la ecuación definitoria para γ_i produce

$$\frac{d\gamma_i}{dx_i} = \frac{1}{f_i}\left(\frac{1}{x_i}\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} - \frac{\hat{f}_i}{x_i^2}\right)$$

En el límite a medida que $x_1 \rightarrow 1$, $\hat{f}_i \rightarrow f_i$, y esto se convierte en

$$\left(\frac{d\gamma_i}{dx_i}\right)_{x_i=1} = \frac{1}{f_i}\left[\left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i}\right)_{x_i=1} - f_i\right]$$

Sin embargo, la ecuación (11.4) muestra que los términos encerrados en el paréntesis rectangular se cancelan; por consiguiente,

$$\left(\frac{d\gamma_i}{dx_i}\right)_{x_i=1} = 0$$

Así, otra consecuencia de la ecuación de Gibbs/Duhem es que cada curva γ_i contra x_i se aproxima a la unidad con una pendiente cero a $x_i = 1$. Esto se ve en la figura ll.4 en donde los valores de γ_1 y γ_2 de la tabla 11.1 se han puesto en la gráfica contra x_1.

La figura ll.3 se traza para una especie que muestra. desviaciones positivas de la idealidad en el sentido de la regla de Lewis/Randall. Las desviaciones negativas de la idealidad son menos comunes, pero también se observan. En este caso, la curva $\hat{f}_i$ contra x_i queda abajo de la línea de Lewis/Randall. En la figura ll.5 se muestra la dependencia con respecto a la composición de la fugacidad de la acetona en dos soluciones binarias diferentes, a 50°C. Cuando la segunda especie es metanol, la acetona presenta desviaciones positivas de la idealidad, mientras que cuando es cloroformo, la acetona presenta desviaciones negativas de la idealidad. La fugacidad de la acetona pura f_{acetona} es, desde luego, la misma sin importar la identidad de la segunda especie. Sin embargo, las constantes de Henry, representadas por las pendientes de las dos líneas punteadas, son muy diferentes para los dos casos.

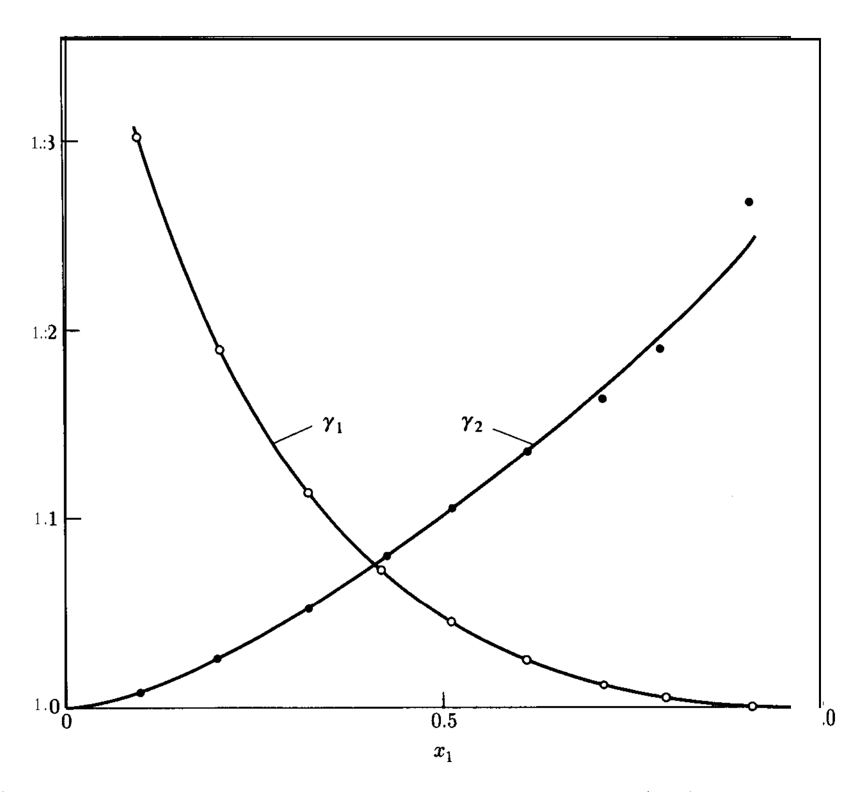


Figura 11.4: Coeficientes de actividad para metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C como una función de la composición.

Energía de Gibbs en exceso

En las tres primeras columnas de la tabla 11.2 se repiten los datos de la tabla 11.1 sobre P-x_1-y_1 para el sistema de metil etil cetona(1)/tolueno(2). Los puntos que corresponden a estos datos se muestran también como círculos en la figura 11.6. En las columnas 4 y 5 se enlistan valores para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$, los cuales se muestran por los cuadrados y los triángulos abiertos de la figura 11.7. Los valores se han combinado de acuerdo con la ecuación (10.97), escrita para un sistema binario como:

$$\boxed{\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2} \tag{11.5}$$

Los valores de G^E/RT así calculados se dividen por x_1x_2 para proporcionar, en adición, valores de G^E/x_1x_2RT; en las columnas 6 y 7 de la tabla 11.2 se enlistan los dos conjuntos de números que aparecen como círculos negros en la figura 11.7.

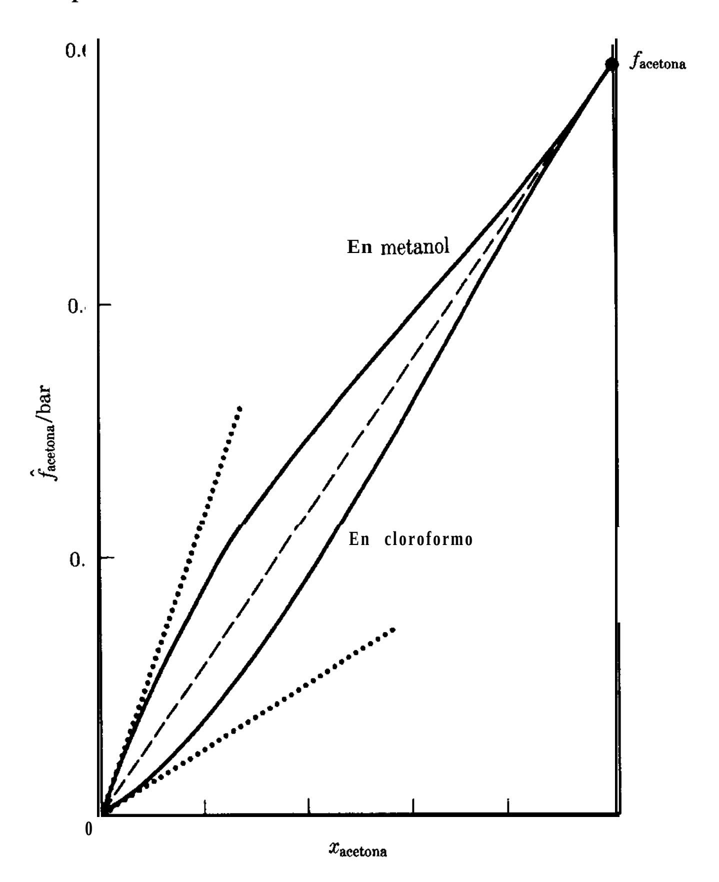


Figura 11.5: Dependencia con respecto a la composición de la fugacidad de acetona en dos soluciones líquidas binarias a 50°C.

Las cuatro funciones termodinámicas para las cuales tenemos valores experimentales, $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$, G^E/RT y G^E/x_1x_2RT, son propiedades de la fase líquida. En la figura 11.7 se muestra cómo varía cada una con la composición para un sistema binario en particular, a la temperatura especificada. Esta figura es característica de sistemas para los cuales

$$\gamma_i \geq 1 \qquad y \qquad \ln \gamma_i \geq 0 \qquad (i = 1,2)$$

En este caso, la fase líquida muestra ***desviaciones positivas*** del comportamiento de solución ideal. Esto se ve también en la figura 11.6, en donde los puntos de los datos para P-x_1 quedan todos ellos arriba de la línea recta punteada, la cual representa el comportamiento de una solución ideal.[2]

Debido a que el coeficiente de actividad de una especie en solución se convierte en la unidad a medida que la especie se convierte en pura, cada $\ln \gamma_i (i = 1,2)$

[2]Una relación lineal P-x_1 es una consecuencia de la ley de Raoult (sección 12.5).

Tabla 11.2: Datos de **EVL** para metil **etil cetona(1)/tolueno(2)** a **50°C**

P/kPa	x_1	y_1	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	G^E/RT	G^E/x_1x_2RT
12.30(P_2^{sat})	0.0000	0.0000		0.000	0.000	
15.51	0.0895	0.2716	0.266	0.009	0.032	0.389
18.61	0.1981	0.4565	0.172	0.025	0.054	0.342
21.63	0.3193	0.5934	0.108	0.049	0.068	0.312
24.01	0.4232	0.6815	0.069	0.075	0.072	0.297
25.92	0.5119	0.7440	0.043	0.100	0.071	0.283
27.96	0.6096	0.8050	0.023	0.127	0.063	0.267
30.12	0.7135	0.8639	0.010	0.151	0.051	0.248
31.75	0.7934	0.9048	0.003	0.173	0.038	0.234
34.15	0.9102	0.9590	-0.003	0.237	0.019	0.227
36.09(P_1^{sat})	1.0000	1.0000	0.000		0.000	

tiende a cero a medida que $x_i \to 1$. Esto es evidente en la figura 11.7. En el otro límite, en donde $x_i \to 0$ y la especie i se convierte en infinitamente diluida, $\ln \gamma_i$ se aproxima a algún límite finito, lo cual se indica por $\ln \gamma_i^\infty$.

En el límite a medida que $x_1 \to 0$, la energía de Gibbs en exceso adimensional, G^E/RT, según se ve en la ecuación (11.5) se convierte en

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{RT} = (0) \ln\gamma_1^\infty + (1)(0) = 0$$

El mismo resultado se obtiene para $x_2 \to 0 (x_1 \to 1)$. El valor de G^E/RT (y de G^E) tiende a cero, por consiguiente, tanto a $x_1 = 0$ como a $x_1 = 1$.

La magnitud de G^E/x_1x_2RT se hace indeterminada tanto para $x_1 = 0$ como para $x_1 = 1$ porque en ambos límites G^E es cero, como lo es el producto x_1x_2. Así, para $x_1 \to 0$, tenemos mediante la regla de l'Hôpital

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{x_1x_2RT} = \lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E/RT}{x_1} = \lim_{x_1 \to 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \tag{A}$$

La derivada de miembro final se encuentra por la diferenciación de la ecuación (11.5) con respecto a x_1:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = x_1\frac{d\ln\gamma_1}{dx_1} + \ln\gamma_1 + x_2\frac{d\ln\gamma_2}{dx_1} - \ln\gamma_2 \tag{B}$$

El signo menos que precede al ultimo término proviene de $dx_2/dx_1 = -1$, una consecuencia de la ecuación $x_1 + x_2 = 1$. La ecuación (10.98), de Gibbs/Duhem, se puede escribir para un sistema binario y dividir por dx_1 para dar

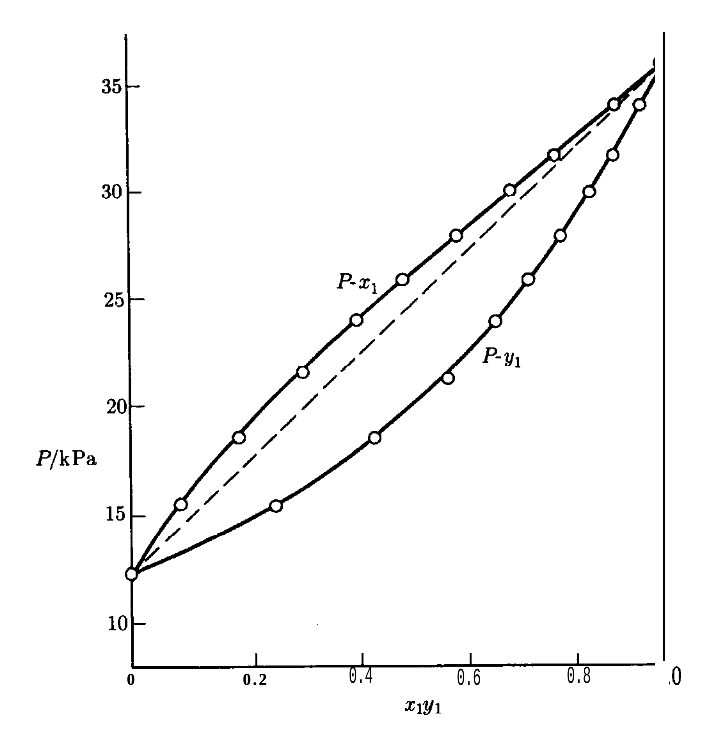


Figura 11.6: Datos de Pxy a 50°C para metil etil cetona(1)/tolueno(2).

$$x_1 \frac{d\ln\gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\ln\gamma_2}{dx_1} = 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{11.6}$$

Aunque el conjunto de datos tratado aquí está a T constante, la presión varía y no debe aplicarse estrictamente la ecuación (11.6). Sin embargo, como se demostró en la sección 10.9, los coeficientes de actividad para las fases líquidas a presión baja son casi independientes de P, y al utilizar esta ecuación se introduce un pequeñísimo error que es despreciable. Por ello, combinamos la ecuación (11.6) con la ecuación (B) :

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

En el límite a medida que $x_1 \rightarrow 0 (x_2 \rightarrow 1)$, ésta se convierte en

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \gamma_1^\infty$$

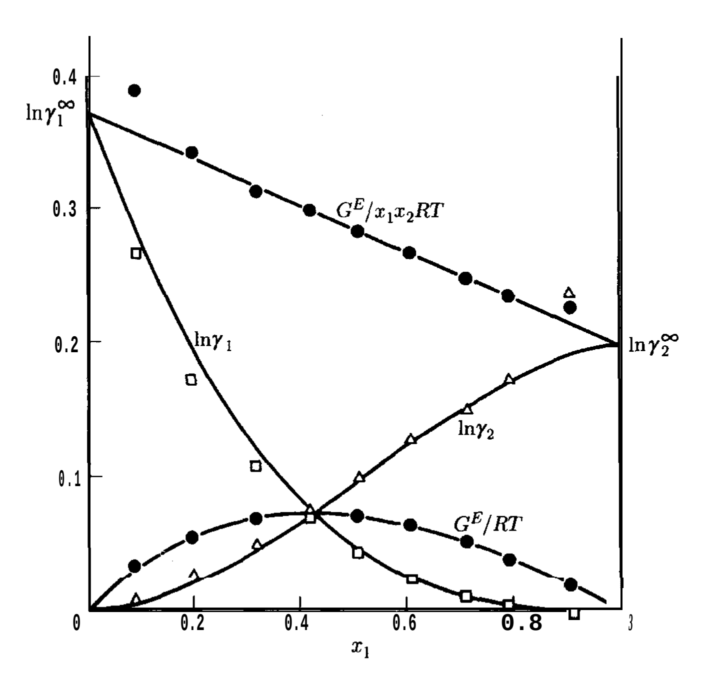


Figura 11.7: Propiedades de fase líquida para metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C a partir de datos de EVL.

y por la ecuación *(A)*,

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_1^\infty$$

Similarmente, a medida que $x_1 \to 1 (x_2 \to 0)$,

$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_2^\infty$$

Así, los valores limitantes de G^E/x_1x_2RT son iguales a los límites de dilución infinita de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$. Este resultado se ilustra en la figura 11.7.

La ecuación (11.6), o de Gibbs/Duhem, tiene influencia posterior sobre la naturaleza de la figura 11.7. Reescrita como

$$\frac{d\ln\gamma_1}{dx_1} = -\frac{x_2}{x_1}\frac{d\ln\gamma_2}{dx_1}$$

muestra la relación directa que se requiere entre las pendientes de las curvas trazadas a través de los puntos de los datos para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$. Cualitativamente,

observamos que para cada composición, la pendiente de la curva $\ln \gamma_1$ es de signo opuesto a la pendiente de la curva de $\ln \gamma_2$. Además, cuando $x_2 \to 0$ (y $x_1 \to 1$), la pendiente de la curva $\ln \gamma_1$ es cero. Similarmente, cuando $x_1 \to 0$, la pendiente de la curva $\ln \gamma_2$ es cero. Así, para cada $\ln \gamma_i (i = 1,2)$ la curva se hace horizontal a $x_i = 1$.

Reducción de datos

De los conjuntos de puntos que se muestran en la figura 11.7, aquellos para G^E/x_1x_2RT se conforman más de cerca a una relación matemática simple. Así puede dibujarse una línea recta como una aproximación razonable de este conjunto de puntos, y darse una expresión matemática a esta relación lineal mediante la ecuación

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \tag{11.7a}$$

en donde A_{21} y A_{12} son constantes en cualquier aplicación particular. Alternativamente,

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2 \tag{11.7b}$$

Las expresiones para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ se derivan de la ecuación (11.7*b*) aplicando la ecuación (10.94). Dado que esto requiere la diferenciación de nG^E/RT con respecto a un número de moles, se multiplica la ecuación (11.7*b*) por n y se convierte todas las fracciones mol a números de mol. Así, en el lado derecho se remplaza x_1 por $n_1/(n_1 + n_2)$ y x_2 por $n_2/(n_1 + n_2)$. Como $n \equiv n_1 + n_2$, esto da

$$\frac{nG^E}{RT} = (A_{21}n_1 + A_{12}n_2)\frac{n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

Al diferenciar con respecto a n_1 de acuerdo con la ecuación (10.94), se obtiene

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{P,T,n_2}$$

$$= n_2\left[(A_{21}n_1 + A_{12}n_2)\left(\frac{1}{(n_1 + n_2)^2} - \frac{2n_1}{(n_1 + n_2)^3}\right) + \frac{n_1A_{21}}{(n_1 + n_2)^2}\right]$$

La reconversión de las n_i a las x_i da

$$\ln \gamma_1 = x_2[(A_{21}x_1 + A_{12}x_2)(1 - 2x_1) + A_{21}x_1]$$

Una reducción posterior, notando que $x_2 = 1 - x_1$, lleva a

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \qquad (11.8a)$$

En forma similar, la diferenciación de la ecuación (11.7*b*) con respecto a n_2 da

$$\ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \qquad (11.8b)$$

Éstas son las ***ecuaciones*** de *Margules*[3] y representan un modelo empírico de comportamiento de soluciones usado comúnmente. Para las condiciones limitantes a dilución infinita, demuestran que cuando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$, y cuando $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$. Para el sistema considerado aquí de la metil etil cetona/tolueno, las curvas de la figura ll .7 para G^E/RT, $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ representan las ecuaciones (ll .7*b*), (11.8*a*) y (11.8*b*) con $A_{12} = 0.372$ y $A_{21} = 0.198$. Estos son valores de los interceptos a $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$ de la línea recta dibujada para representar los puntos de los datos de G^E/x_1x_2RT.

Lo que se obtuvo es la ***reducción*** de un conjunto de datos de EVL a una ecuación matemática sencilla para la energía de Gibbs en exceso adimensional,

$$\frac{G^E}{RT} = (0.198x_1 + 0.372x_2)x_1x_2$$

la cual almacena en forma concisa la información del conjunto de datos. Más aún, con las ecuaciones de Margules para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$, fácilmente puede construirse una correlación del conjunto de datos original P-x_1-y_1.

La ecuación (11.1) se puede reacomodar y escribir para las especies 1 y 2 de un sistema binario como

$$y_1 P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} \qquad \text{y} \qquad y_2 P = x_2\gamma_2 P_2^{sat}$$

La adición da

$$\boxed{P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2\gamma_2 P_2^{sat}} \qquad (11.9)$$

de donde

$$\boxed{y_1 = \frac{x_1\gamma_1 P_2^{sat}}{x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2\gamma_2 P_2^{sat}}} \qquad (11.10)$$

[3]Max Margules (1856-1920), meteorólogo y físico austriaco.

Tabla 11.3: Datos de **EVL** para **cloroformo(1)/1,4-dioxano(2) a 50°C**

P/kPa	x_1	y_1	ln γ_1	ln γ_2	G^E/RT	G^E/x_1x_2RT
15.79(P_2^{sat})	0.0000	0.0000		0.000	0.000	
17.51	0.0932	0.1794	-0.722	0.004	-0.064	-0.758
18.15	0.1248	0.2383	-0.694	-0.000	-0.086	-0.790
19.30	0.1757	0.3302	-0.648	-0.007	-0.120	-0.825
19.89	0.2000	0.3691	-0.636	-0.007	-0.133	-0.828
21.37	0.2626	0.4628	-0.611	-0.014	-0.171	-0.882
24.95	0.3615	0.6184	-0.486	-0.057	-0.212	-0.919
29.82	0.7450	0.7552	-0.380	-0.127	-0.248	-0.992
34.80	0.5555	0.8378	-0.279	-0.218	-0.252	-1.019
42.10	0.6718	0.9137	-0.192	-0.355	-0.245	-1.113
60.38	0.8780	0.9860	-0.023	-0.824	-0.120	-1.124
65.39	0.9398	0.9945	-0.002	-0.972	-0.061	-1.074
69.36(P_1^{sat})	1.0000	1.0000	0.000		0.000	

Al encontrar los valores de γ_1 y γ_2 a partir de las ecuaciones (11.8) con A_{12} y A_{21} como se determinaron para el sistema. de metil etil cetona(1)/tolueno(2) y tomando P_1^{sat} y P_2^{sat} como los valores experimentales, calculamos P y y_1 por medio de las ecuaciones (11.9) y (11.10) para varios valores de x_1. Los resultados se muestran mediante las líneas continuas de la figura 11.6, que representan las relaciones calculadas P-x_1 y P-y_1. Estas proporcionan claramente una correlación adecuada de los puntos de datos experimentales.

En la tabla 11.3 se da un segundo conjunto de datos de P-x_1-y_1 para cloroformo(1)/1, 4-dioxano(2) a 50°C,[4] junto con valores de las funciones termodinámicas pertinentes. En las figuras 11.8 y 11.9 se exhiben los puntos de todos los valores determinados experimentalmente. Este sistema muestra desviaciones negativas de ***la idealidad de la solución;*** dado que γ_1 y γ_2 son menores que la unidad, los valores de ln γ_1, ln γ_2, G^E/RT y G^E/x_1x_2RT son negativos. Más aún, los puntos de datos de P-x_1 de la figura 11.8 quedan todos abajo de la línea punteada que representa la relación de la solución ideal. De nuevo los puntos de datos de G^E/x_1x_2RT se relacionan razonablemente bien por la ecuación (11.7*a*), y las ecuaciones de Margules [ecuación (11.8)] nuevamente son aplicables aquí con A_{12} = -0.72 y A_{21} = -1.27. Los valores de G^E/RT, ln γ_1, ln γ_2, P y y_1 calculados con las ecuaciones (11.7*b*), (11.8*a*), (11.8*b*), (11.9) y (11.10) proporcionan las curvas que se muestran para estas magnitudes en las figuras 11.8 y 11.9. Nuevamente, los datos experimentales encontrados para P-x_1-y_1 se correlacionan adecuadamente.

Aunque las correlaciones proporcionadas por las ecuaciones de Margules para los dos conjuntos de datos de EVL que se han presentado son satisfactorias, no son perfectas. Las dos razones posibles son, primero, que las ecuaciones de Margules no son precisamente adecuadas para el conjunto de datos; segundo, que los datos mismos de P-x_1-y_1 son sistemáticamente erróneos ya que no se conforman a los requerimientos de la ecuación de Gibbs/Duhem.

[4] M. L. McGlashan y R. P. Rastogi, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, p. 496, 1958.

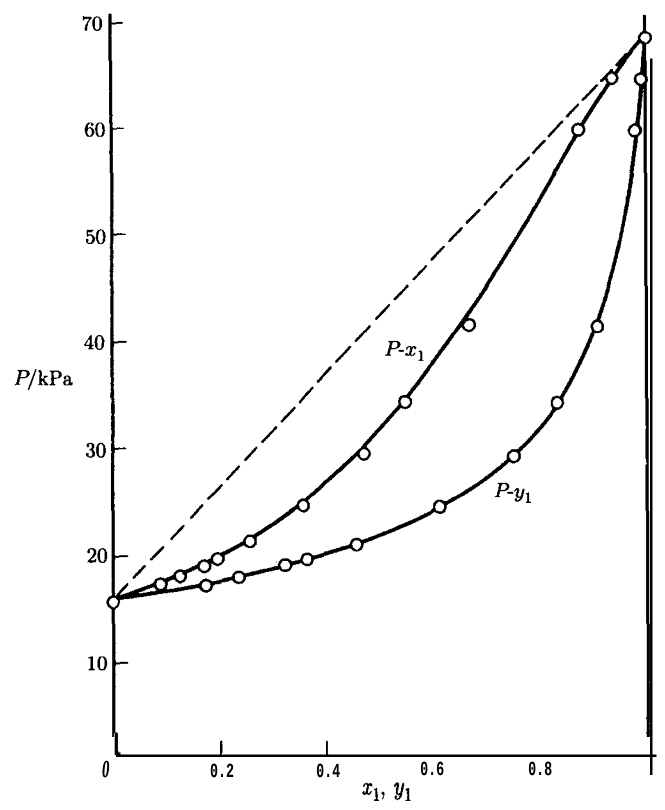


Figura 11.8: Datos de Pxy a 50°C para cloroformo(1)/1,4-dioxano(2).

Al aplicar las ecuaciones de Margules se ha considerado que las desviaciones de los puntos experimentales para G^E/x_1x_2RT a partir de las líneas rectas dibujadas para representarlas, son resultado de un error al azar de los datos. En efecto, las líneas rectas de un diagrama proporcionan excelentes correlaciones de todos los puntos de datos, con excepción de unos pocos. Solamente hacia los bordes de un diagrama existen desviaciones significativas, y éstas han sido descontadas, porque los grados de error se amplían rápidamente a medida que se acercan a los bordes del diagrama. En los límites a medida que $x_1 \rightarrow 0$ y $x_1 \rightarrow 1$, G^E/x_1x_2RT se hace indeterminada; experimentalmente, esto significa que los valores están sujetos a un error ilimitado y no son medibles. No obstante, no puede negarse la posibilidad de que la correlación se pudiera mejorar en los puntos de G^E/x_1x_2RT representados mediante una curva apropiada. Encontrar la correlación que represente mejor los datos es un procedimiento de ensayo y error.

La ecuación de Gibbs/Duhem impone una restricción sobre los coeficientes de actividad que puede no ser satisfecha por los valores experimentales que contienen algún error sistemático. Si éste es el caso, los valores experimentales de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ utilizados para calcular G^E/RT mediante la ecuación (11.5), la cual no depende de la ecuación de Gibbs/Duhem, no concordarán con valores de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$

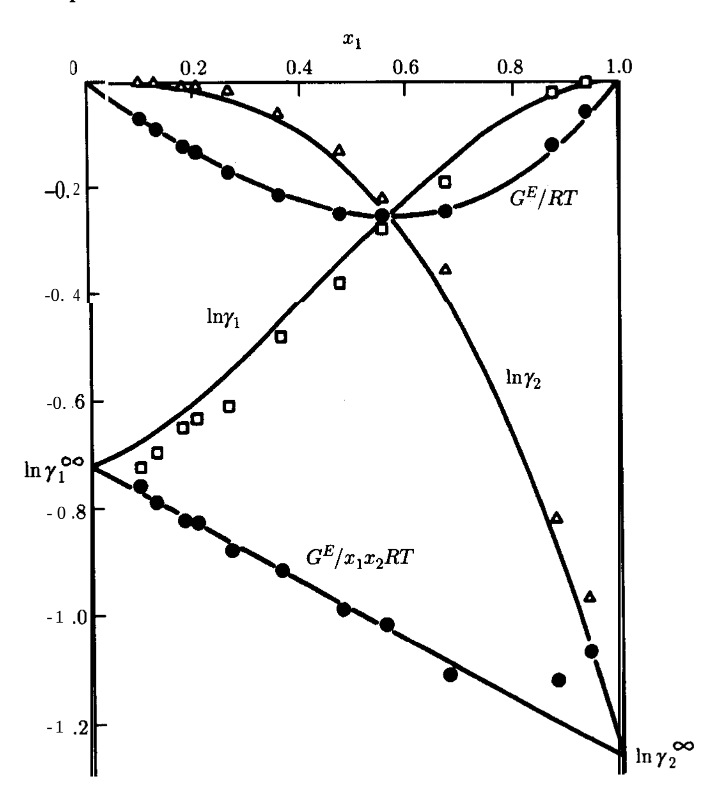


Figura 11.9: Propiedades de fase líquida a partir de datos de EVL a 50°C para cloroformo(1)/1,4-dioxano(2).

calculados más tarde con ecuaciones derivadas de la ecuación (10.94), la cual contiene implícitamente a la ecuación de Gibbs/Duhem. En este caso, no existe una ecuación de correlación que represente precisamente los datos originales de P-x_1-y_1. Se dice que tales datos ***soninconsistentes*** con la ecuación de Gibbs/Duhem y, por tanto, son necesariamente incorrectos.

Ahora el propósito es desarrollar una prueba sencilla para la ***consistencia,*** con respecto a la ecuación de Gibbs/Duhem, de un conjunto de datos de P-x_1-y_1. Aplicada a una fase líquida binaria a temperatura y presión constantes, la ecuación (10.91) se convierte en

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \ln \gamma_1 \, dn_1 + \ln \gamma_2 \, dn_2$$

Esta ecuación se puede aplicar a una fase líquida a ***T*** constante pero a ***P*** variable, porque las propiedades de la fase líquida son insensibles a la presión. Si $n = 1$, $dn_1 = dx_1$ y $dn_2 = dx_2 = -dx_1$. La ecuación precedente se puede escribir entonces

Tabla 11.4: Datos de **EVL** para dietil **cetona(1)/*n*-hexano(2) a** 65°C

P/kPa	x_1	y_1	$\ln\gamma_1^*$	$\ln\gamma_2^*$	$\left(\dfrac{G^E}{x_1x_2RT}\right)^*$
90.15(P_2^{sat})	0.000	0.000		0.000	
91.78	0.063	0.049	0.901	0.033	1.481
88.01	0.248	0.131	0.472	0.121	1.114
81.67	0.372	0.182	0.321	0.166	0.955
78.89	0.443	0.215	0.278	0.210	0.972
76.82	0.508	0.248	0.257	0.264	1.043
73.39	0.561	0.268	0.190	0.306	0.977
66.45	0.640	0.316	0.123	0.337	0.869
62.95	0.702	0.368	0.129	0.393	0.993
57.70	0.763	0.412	0.072	0.462	0.909
50.16	0.834	0.490	0.016	0.536	0.740
45.70	0.874	0.570	0.027	0.548	0.844
29.00(P_1^{sat})	1.000	1.000	0.000		

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \qquad (A)$$

La ecuación ***(A)* se** aplica a los valores ***derivados de*** las propiedades, por ejemplo, los dados por una correlación, tal como se representa por las ecuaciones de Margules, ecuaciones (11.7) y (11.8). Para los valores ***experimentales*** correspondientes, escribimos la ecuación (11.5) como

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^* = x_1 \ln\gamma_1^* + x_2 \ln\gamma_2^*$$

en donde los asteriscos identifican los valores experimentales. Ambas γ_1^* y γ_2^* se calcularon a partir de los datos de P-x_1-y_1 mediante la ecuación (ll. 1). La diferenciación da

$$\frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = x_1\frac{d\ln\gamma_1^*}{dx_1} + \ln\gamma_1^* + x_2\frac{d\ln\gamma_2^*}{dx_1} - \ln\gamma_2^*$$

o bien

$$\frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = \ln\frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + x_1\frac{d\ln\gamma_1^*}{dx_1} + x_2\frac{d\ln\gamma_2^*}{dx_1} \qquad (B)$$

La ecuación ***(B)* se** resta de la ecuación ***(A)*** para dar

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} - \frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln\frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} - \left(x_1\frac{d\ln\gamma_1^*}{dx_1} + x_2\frac{d\ln\gamma_2^*}{dx_1}\right)$$

Las diferencias entre términos semejantes representan cantidades ***residuales*** entre los valores derivados y los experimentales. Cuando se representan estos residuales mediante δ, esta ecuación toma la forma

$$\frac{d\delta(G^E/RT)}{dx_1} = \delta\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \left(x_1\frac{d\ln\gamma_1^*}{dx_1} + x_2\frac{d\ln\gamma_2^*}{dx_1}\right)$$

Si un conjunto de datos se reduce para hacer que los residuales en G^E/RT se dispersen cerca de cero, entonces la derivada $d\delta(G^E/RT)/dx_1$ es efectivamente cero, y la ecuación precedente se convierte en

$$\delta\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = x_1\frac{d\ln\gamma_1^*}{dx_1} + x_2\frac{d\ln\gamma_2^*}{dx_1} \qquad (11.11)$$

El lado derecho de esta ecuación es exactamente la cantidad que la ecuación (11.6), la ecuación de Gibbs/Duhem, requiere ser cero para los datos consistentes. El residual a la izquierda es, en consecuencia, una medida directa de las desviaciones de la ecuación de Gibbs/Duhem. El grado en el cual los valores de este residual fallen en-dispersarse cerca de cero mide la desviación de los datos de la consistencia respecto a esta ecuación.”

Ejemplo 11.1 Reduzca el conjunto de datos de EVL para dietil cetona(1)/*n*-hexano(2) a 65°C, reportado por Maripuri y Ratcliff,[6] y dado en las tres primeras columnas de la tabla 11.4.

SOLUCIÓN Los valores medidos de P, x_1 y y_1 aparecen en las tres primeras columnas de la tabla 1.1.4. Las columnas restantes presentan los valores experimentales, $\ln\gamma_1^*$, $\ln\gamma_2^*$ y $(G^E/x_1x_2RT)^*$, calculados a partir de los datos mediante las ecuaciones (11.1) y (11.5). Todos los valores se muestran como puntos en las figuras 11.10 y 11. ll. El objetivo aquí es encontrar una ecuación para G^E/RT que proporcione una correlación adecuada de los datos. Los puntos de datos de la figura ll. ll para $(G^E/x_1x_2RT)^*$ muestran dispersión, pero son adecuados para definir una línea recta, dibujada aquí a simple vista y representada por la ecuación

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = 0.70x_1 + 1.3522$$

‘Esta prueba y otros aspectos de la reducción de datos de EVL se tratan en forma completa por H. C. Van Ness, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 27, pp. 113-134, *1995; Pure & Appl. Chem.*, vol. *67, pp.* 859-872, 1995.

[6]V. C. Maripuri y G. A. Ratcliff, *J. Appl. Chem. Biotechnol., vol. 22,* pp. 899-903, 1972.

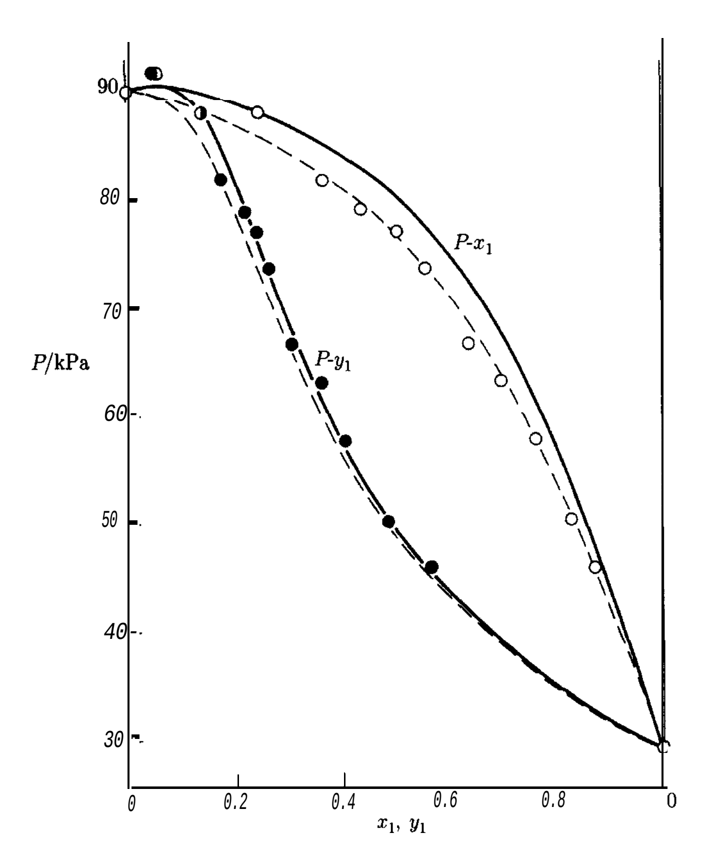


Figura 11.10: Correlaciones de datos de EVL para dietil cetona(1)/n-hexano(2) a 65°C.

Ésta es la ecuación (11.7*a*), con A_{21} = 0.70 y A_{12} = 1.35. Los valores de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ a los valores dados de x_1, *oh-hados* de esta ecuación, se han calculado mediante las ecuaciones (ll. 8) , y los valores *derivados* de *P* y y_1 a los mismos valores de x_1 provienen de las ecuaciones (11.9) y (11.10). Estos resultados se han pasado a la gráfica como líneas sólidas en las figuras ll. 10 y 11. ll y es claro que no representan una buena correlación de los datos.

La dificultad es que los datos no *sonconsistentes* con la ecuación de Gibbs/Duhem. Esto es, el conjunto de valores *experimentales,* $\ln \gamma_1^*$ y $\ln \gamma_2^*$, que se muestra en la tabla ll.4 no está de acuerdo con la ecuación (11.6). No obstante, los valores de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ *derivados* de *la correlación* obedecen necesariamente a esta ecuación; en consecuencia, los dos conjuntos de valores posiblemente no pueden concordar, y la correlación resultante no puede proporcionar una representación precisa del conjunto completo de datos de P-x_1-y_1.

La aplicación de la prueba para consistencia representada por la ecuación (11.11) requiere el cálculo de los residuales $\delta(G^E/RT)$ y $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$, cuyos valores se graficaron contra x_1 en la figura 11.12. Los residuales $\delta(G^E/RT)$ se distribuyen ellos mismos

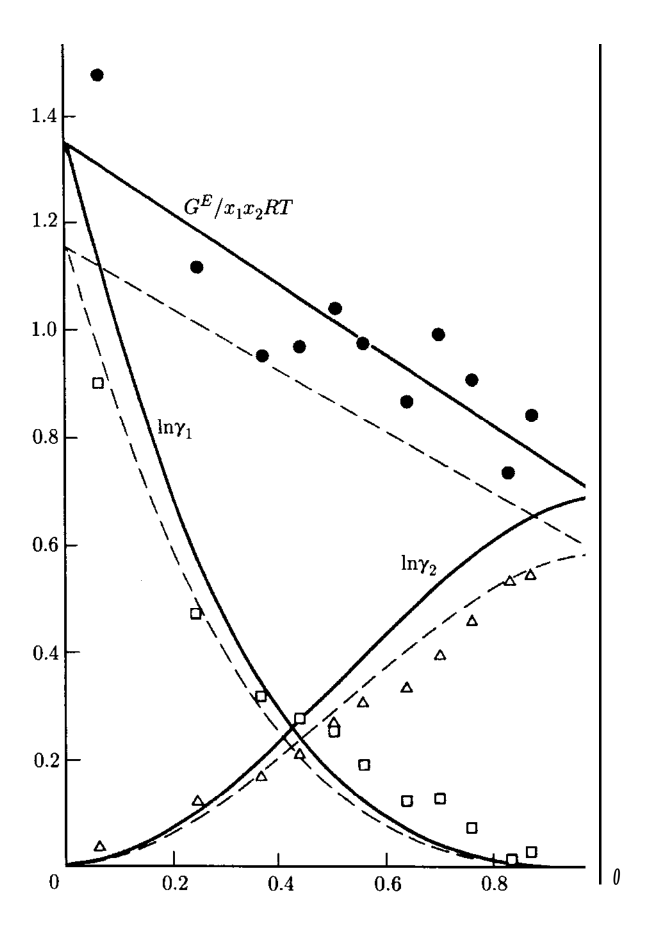


Figura 11.11: Propiedades de fase líquida para datos de EVL para dietil cetona(1)/*n*-hexano(2) a 65°C.

cerca de cero,[7] como se requiere por la prueba, pero los residuales $\delta\ \ln(\gamma_1/\gamma_2)$, los cuales muestran el grado en que los datos fallan para satisfacer la ecuación de Gibbs/Duhem, claramente no lo hacen. Los valores absolutos promedio de este residual menores que 0.03 indican datos con un grado elevado de consistencia; los valores absolutos promedio de menos de 0.10 son probablemente aceptables. El conjunto de datos considerado aquí muestra una desviación absoluta promedio de aproximadamente 0.15 y, por consiguiente, contiene un error significativo. Aunque no se puede tener la certeza de dónde está el error, usualmente los valores de y_1 son los más sospechosos.

El método justamente descrito produce una correlación que es innecesariamente divergente de los valores experimentales. Una alternativa es procesar justamente

[7] El procedimiento simple usado aquí para encontrar una correlación para G^E/RT puede, sin duda, ser mejorado por un procedimiento de regresión que determine los valores de A_{21} y A_{12}, los cuales minimizan la suma de cuadrados de los residuales $\delta(G^E/RT)$

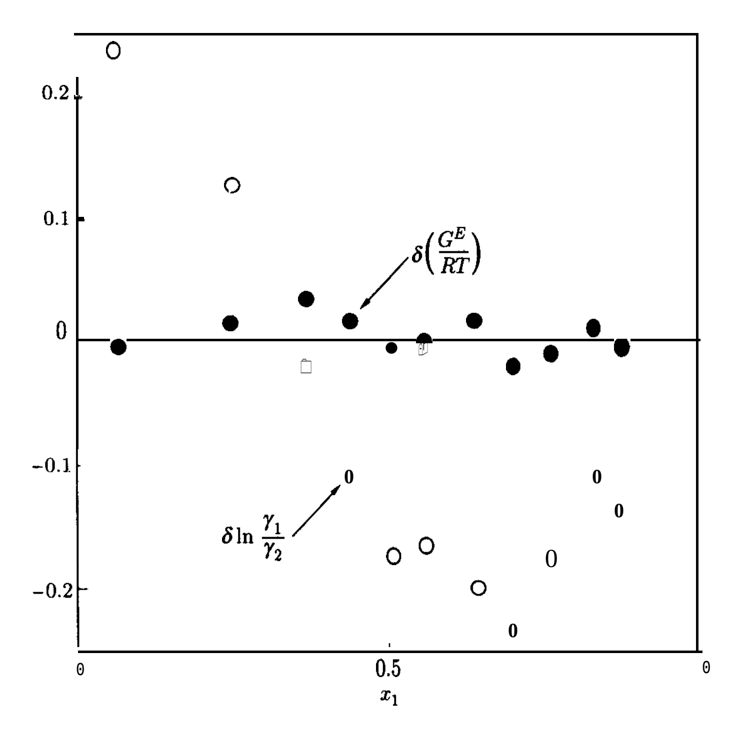


Figura 11.12: Prueba de consistencia de los datos para dietil cetona(1)/n-hexano(2) a 65°C.

los datos de P-x_1; esto es posible porque el conjunto de datos P-x_1-y_1 incluye más información de la necesaria. El procedimiento requiere de una computadora, pero en principio es bastante sencillo. Asumiendo que la ecuación de Margules es apropiada para los datos, solamente se buscan, por medio de la ecuación (11.9), los valores de los parámetros A_{12} y A_{21} que proporcionan las presiones que están lo más cerca posible de los valores medidos. El método es aplicable, a pesar de la ecuación asumida que correlaciona, y se conoce como el ***método*** de *Barker*.[8] Aplicada al presente conjunto de datos, resulta en los parámetros

$$A_{21} = 0.596 \qquad \text{y} \qquad A_{12} = 1.153$$

El uso de estos parámetros en las ecuaciones (11.7a), (11.8), (11.9) y (11.10) produce los resultados descritos por las líneas punteadas de las figuras ll. 10 y 11.11. La correlación no puede ser precisa, pero claramente proporciona una mejor representación general de los datos experimentales P-x_1-y_1.

II .2 Modelos para la energía de Gibbs en exceso

En general, G^E/RT es una función de T, P y la composición, pero para líquidos a presiones bajas y moderadas es una función muy débil de P. Por consiguiente, la

[8]J. A. Barker, *Austral. J. Chem.*, vol. 6, pp. 207-210, 1953.

dependencia con respecto a la presión de los coeficientes de actividad se desprecia usualmente. Así, tenemos para datos a ***T constante***

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \ldots, x_N) \qquad (T \text{ constante})$$

La ecuación de Margules, ecuación (11.7), es un ejemplo de esta funcionalidad.

Otras ecuaciones también son de uso común para la correlación de los coeficientes de actividad. Para los sistemas binarios, la función con frecuencia más convenientemente representada por una ecuación es G^E/x_1x_2RT, y un procedimiento es expresar esta función como una serie de potencias en x_1:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \cdots \qquad (T \text{ constante})$$

Dado que $x_2 = 1 - x_1$ para un sistema binario de especies 1 y 2, x_1 se puede tomar como la única variable independiente. Una serie de potencias equivalente con ciertas ventajas se conoce como la expansión de Redlich/Kister.[9]

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \cdots$$

En su aplicación son apropiados diferentes truncamientos de esta serie. Para cada expresión particular que represente a G^E/x_1x_2RT, de la aplicación de la ecuación (10.94) resultan expresiones específicas para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$. Así, cuando $B = C = D = \cdots = 0$, $G^E/RT = 0$, $\ln \gamma_1 = 0$ y $\ln \gamma_2 = 0$. En este caso, $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, y la solución es ideal.

Si $C = D = \cdots = 0$, entonces

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = B$$

en donde ***B*** es una constante para una temperatura dada. Las ecuaciones correspondientes para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ son

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \tag{11.12a}$$

Y

$$\ln \gamma_2 = Bx_1^2 \tag{11.12b}$$

[9] O. Redlich, A. T. Kister y C. E. Turnquist, *Chem.* Eng. *Progr. Symp. Ser.* ***No. 2,*** vol. 48, pp. 49-61, 1952.

La naturaleza simétrica de estas relaciones es evidente. Los valores de dilución al infinito de los coeficientes de actividad se dan por $\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = B$.

Si $D = \ldots = 0$, entonces

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = B + C(x_1 - x_2) = B + C(2x_1 - 1)$$

y en este caso, G^E/x_1x_2RT es lineal en x_1, y recuperamos la ecuación de Margules por las sustituciones $B + C = A_{21}$ y $B - C = A_{12}$.

Otra ecuación bien conocida se obtiene cuando escribimos la expresión recíproca x_1x_2RT/G^E como una función lineal de x_1:

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = B' + C'(x_1 - x_2) = B' + C'(2x_1 - 1)$$

También se puede escribir

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = B'(x_1 + x_2) + C'(x_1 - x_2) = (B' + C')x_1 + (B' - C')x_2$$

Ahora dejemos que $B' + C' + = 1/A'_{21}$ y $B' - C' = 1/A'_{12}$. Entonces,

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = \frac{x_1}{A'_{21}} + \frac{x_2}{A'_{12}} = \frac{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}{A'_{12}A'_{21}}$$

o bien

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{A'_{12}A'_{21}}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2} \tag{11.13}$$

Los coeficientes de actividad implicados por esta ecuación están dados por

$$\ln\gamma_1 = A'_{12}\left(1 + \frac{A'_{12}x_1}{A'_{21}x_2}\right)^{-2} \tag{11.14}$$

$$\ln\gamma_2 = A'_{21}\left(1 + \frac{A'_{21}x_2}{A'_{12}x_1}\right)^{-2} \tag{11.15}$$

Éstas se conocen como las ecuaciones de van Laar.[10] Cuando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$; cuando $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$.

La expansión de Redlich/Kister, las ecuaciones de Margules y las ecuaciones de van Laar son todas ellas casos especiales de un tratamiento muy general con base en las funciones racionales, por ejemplo sobre ecuaciones para G^E dadas por relaciones de polinomios. Estas se presentan en detalle por Van Ness y Abbott.[11] Además, proporcionan una gran flexibilidad para ajustar los datos de EVL a sistemas binarios. A pesar de ello, tienen escasa fundamentación teórica y como resultado no hay una base racional para su extensión a sistemas de multicomponentes. Más aún, no incorporan una dependencia explícita de la temperatura para los parámetros, aunque ésta se puede proveer sobre una base *ad hoc*.

Los desarrollos teóricos modernos en la termodinámica molecular del comportamiento de soluciones líquidas están basados sobre el concepto de *composición* local. Dentro de las soluciones líquidas, las composiciones locales diferentes de la composición general de las mezclas, se presume que explican el orden de rango corto y las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias en el tamaño molecular y en las fuerzas intermoleculares. El concepto fue introducido por G. M. Wilson en 1964 con la publicación de un modelo de comportamiento de solución conocido desde entonces como la ecuación de Wilson.[12] El éxito de esta ecuación en la correlación de los datos de EVL aceleró el desarrollo de modelos alternativos de composición local, el más notable de ellos la ecuación NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon y Prausnitz[13] y la ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) de Abrams y Prausnitz.[14] Un desarrollo significativo posterior, basado en la ecuación UNIQUAC, es el método UNIFAC,[15] en el cual los coeficientes de actividad se calculan a partir de las contribuciones de los diversos grupos que configuran las moléculas de una solución.

La ecuación de Wilson, como las ecuaciones de Margules y van Laar, contiene justamente dos parámetros para un sistema binario (A_{12} y A_{21}), *y se* escribe

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) \qquad (11.16)$$

[10]Johannes Jacobus van Laar (1860-1938), físico químico holandés.

[11]H. C. Van Ness y M. M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria*, Sec. 5-7, McGraw-Hill, Nueva York, 1982.

[12]G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, pp. 127-130, 1964.

[13]H. Renon y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 14, pp. 135-144, 1968.

[14]D. S. Abrams y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 21, pp. 116-128, 1975.

[15]UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients, propuesta por Aa. Fredenslund, R. L. Jones y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 21, pp. 1086-1099, 1975; en la monografía se da un tratamiento detallado: Aa. Fredenslund, J. Gmehling y P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibrium Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right) \tag{11.17}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right) \tag{11.18}$$

Para una dilución infinita, estas ecuaciones se convierten en

$$\ln \gamma_1^{\infty} = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21}$$

Y

$$\ln \gamma_2^{\infty} = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12}$$

Nótese que Λ_{12} y Λ_{21} siempre deben ser números positivos.

La ecuación NRTL contiene tres parámetros para un sistema binario y se puede escribir

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \tag{11.19}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}}\right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2}\right] \tag{11.20}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}}\right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2}\right] \tag{11.21}$$

Aquí

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}) \qquad G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$$

Y

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \qquad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

donde α, b_{12} y b_{21}, parámetros específicos para un par de especies particular, son independientes de la temperatura y la composición. Los valores de dilución infinita de los coeficientes de actividad están dados por las ecuaciones

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha\tau_{12})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha\tau_{21})$$

La ecuación UNIQUAC y el método UNIFAC son modelos de mayor complejidad y se tratan en el apéndice G.

Los modelos de composición local tienen flexibilidad limitada para el ajuste de los datos, pero son adecuados para la mayor parte de los fines de la ingeniería. Más aún, implícitamente son generalizables a sistemas de multicomponentes, sin la introducción de cualesquiera parámetros más allá de los requeridos para describir los sistemas binarios constituyentes. Por ejemplo, la ecuación de Wilson se puede escribir para sistemas de multicomponentes como

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} \tag{11.22}$$

Y

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \tag{11.23}$$

en donde $\Lambda_{ij} = 1$ par $i = j$, etc. Todos los índices en estas ecuaciones se refieren a la misma especie y todas las adiciones son para ***todas*** las especies. Para cada par ij hay dos parámetros debido a que $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$. Por ejemplo, en un sistema ternario, los tres pares posibles ij están asociados con los parámetros Λ_{12}, Λ_{21}; Λ_{13}, Λ_{31}; Λ_{23}, Λ_{32}.

La dependencia con respecto a la temperatura de los parámetros está dada por

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT} \qquad (i \neq j) \tag{11.24}$$

en donde V_j y V_i son los volúmenes molares a la temperatura T de los líquidos puros j e i, y a_{ij} es una constante independiente de la composición y la temperatura. Así, la ecuación de Wilson, como todos los modelos de composición local, se ha construido dentro de una dependencia ***aproximada*** con respecto a la temperatura para los parámetros. Además, todos los parámetros se encuentran a partir de datos para sistemas binarios (en contraste con los de multicomponentes). Esto hace que la determinación de parámetros para los modelos de composición local sea una tarea de proporciones manejables.

11.3 Cambios de propiedades en el mezclado

Las ecuaciones (10.80) a (10.83) son expresiones para las propiedades de ***soluciones ideales.*** Cada una se puede combinar con la ecuación definitoria para una propiedad en exceso, ecuación (10.86), para dar

$$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.25)$$

$$S^E = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.26)$$

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \qquad (11.27)$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i \qquad (11.28)$$

En cada una de estas ecuaciones aparece a la derecha de los signos iguales una diferencia que se expresa en general como $M - \Sigma_i x_i M_i$. A esta propiedad la llamamos un *cambio* de *propiedad* del **mezclado** y se le da el símbolo AM. Así, por definición.

$$\Delta M \equiv M - \sum_i x_i M_i \qquad \textbf{(11.29)}$$

en donde M es una propiedad molar (o de masa unitaria) de una solución y las M_i son propiedades molares (o de masa unitaria) de las especies puras, todas a las mismas T y P. Las ecuaciones (11.25) a la (11.28) ahora se rescriben

$$G^E = \Delta G - RT \sum x_i \ln x_i \qquad (11.30)$$

$$S^E = \text{AS} + R \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.31)$$

$$V^E = \Delta V \qquad (11.32)$$

$$H^E = \Delta H \qquad (11.33)$$

en donde AG, AS, ΔV y AH son el cambio de la energía de Gibbs del mezclado, el cambio de entropía del mezclado, el cambio de volumen del mezclado y el cambio de entalpía del mezclado. Para una solución ideal, cada propiedad en exceso es cero, y para este caso especial las ecuaciones (11.30) a (11.33) se convierten en

$$\Delta G^{id} = RT \sum x_i \ln x_i \qquad (11.34)$$

$$\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.35)$$

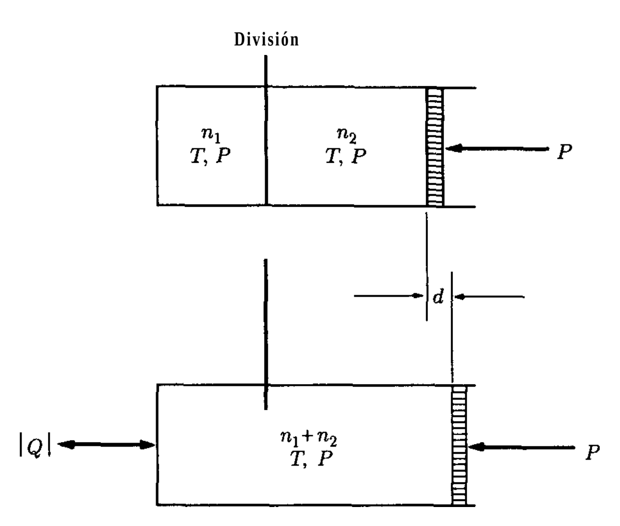


Figura 11.13: Diagrama esquemático de procesos experimentales de mezclado.

$$\Delta V^{id} = 0 \tag{11.36}$$

$$\Delta H^{id} = 0 \tag{11.37}$$

Estas ecuaciones son justamente redefiniciones de las ecuaciones (10.80) a la (10.83).

Las ecuaciones (11.30) a (11.33) muestran que las propiedades en exceso y los cambios de propiedades del mezclado se calculan fácilmente a partir de la otra. Aunque, históricamente, los cambios de propiedad del mezclado se introdujeron primero, debido a su relación directa con las experimentaciones, son las propiedades en exceso las que se fijan más fácilmente a la estructura teórica de la termodinámica de soluciones. Los cambios de propiedad del mezclado de mayor interés, debido a su posibilidad directa de medición, son AV y AH, y estas dos propiedades son idénticas a las propiedades en exceso correspondientes.

En la figura 11.13 se representa esquemáticamente un proceso de mezclado experimental para un sistema binario. Las dos especies puras, ambas a T y P, están inicialmente separadas por una división que, si se retira, permite el mezclado. A medida que ocurre el mezclado, la expansión o contracción del sistema es acompañada de un movimiento del pistón, de modo que la presión es constante. Además, se añade o se extrae calor para mantener una temperatura constante. Cuando el mezclado es completo, el cambio de volumen total del sistema (medido por el desplazamiento del pistón d) es

$$\Delta V^t = (n_1 + n_2)V - n_1 V_1 \quad n_2 V_2$$

Dado que el proceso se efectúa a presión constante, la transferencia de calor total Q es igual al cambio de entalpía total del sistema:

$$Q = \Delta H^t = (n_1 + n_2)H - n_1H_1 - n_2H_2$$

La división de estas ecuaciones entre $n_1 + n_2$ da

$$\Delta V \equiv V - x_1V_1 - x_2V_2 = \frac{AV"}{n_1 + n_2}$$

Y

$$\Delta H \equiv H - x_1H_1 - x_2H_2 = \frac{Q}{n_1 + n_2}$$

Así, el ***cambio de volumen del mezclado*** ΔV y el ***cambio de*** entalpia ***del mezclado AH*** se encuentran a partir de las cantidades medidas ΔV^t y Q. Debido a su asociación con Q, AH usualmente se llama ***calor de mezclado.***

En la figura 11.14, se muestran calores experimentales de mezclado, AH (o entalpías en exceso H^E) para el sistema etanol/agua como una función de la composición para varias temperaturas entre 30 y 110°C. En esta figura se ilustra mucha de la variedad de comportamiento encontrado para los datos de $H^E = AH$ y $V^E = \Delta V$ para los sistemas líquidos binarios. Tales datos se representan a menudo por ecuaciones similares a las utilizadas para los datos de G^E, en particular mediante la expansión de Redlich/Kister.

Ejemplo 11.2 La entalpía en exceso (calor de mezclado) para una mezcla líquida de las especies 1 y 2 a T y P fijas, se representa por la ecuación

$$H^E = x_1x_2(40x_1 + 20x_2)$$

en donde H^E está en J mol^{-1}. Determine expresiones para $\bar{H}_1^E$ y $\bar{H}_2^E$ como funciones de x_1.

SOLUCIÓN Las propiedades parciales se encuentran mediante la aplicación de las ecuaciones (10.15) y (10.16) con $M = H^E$. ***Así,***

$$\bar{H}_1^E = H^E + (1 - x_1)\frac{dH^E}{dx_1} \qquad (A)$$

Y

$$\bar{H}_2^E = H^E - x_1\frac{dH^E}{dx_1} \qquad (B)$$

La eliminación de x_2 en favor de x_1 en la ecuación dada para H^E nos da

$$H^E = 20x_1 - 20x_1^3 \qquad (C)$$

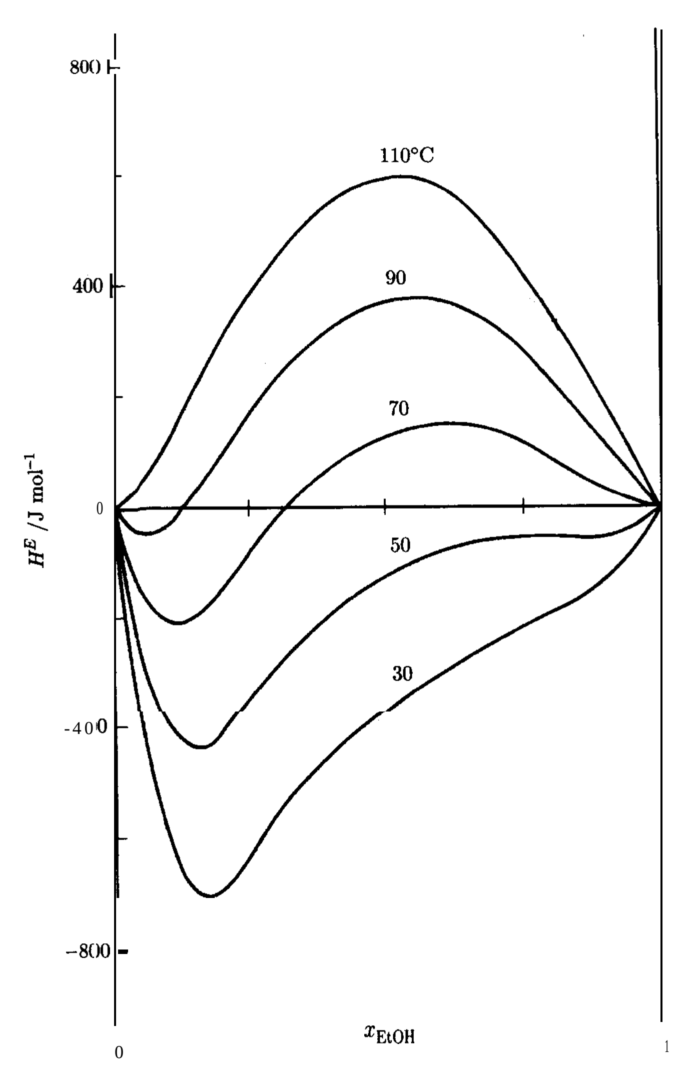


Figura 11.14: Entalpías en exceso para etanol/agua.

de donde

$$\frac{dH^E}{dx_1} = 20 - 60x_1^2 \qquad (D)$$

La sustitución de las ecuaciones (C) y (D) en la ecuación ***(A)*** lleva a

$$H_1^E = 20 - 60x_1^2 + 40x_1^3$$

Similarmente, por medio de las ecuaciones (B), (C) y (*D*),

$$\bar{H}_2^E = 40x_1^3$$

Estas ecuaciones contienen mucho de la misma información que las ecuaciones del ejemplo 10.4. Dado que el último término de la ecuación para H en la definición del ejemplo 10.4 es idéntico a la expresión dada aquí para H^E, se puede escribir

$$H = 400x_1 + 600x_2 + H^E$$

Claramente, $H_1 = 400$ J mol^{-1} y $H_2 = 600$ J mol^{-1}. Las propiedades parciales del ejemplo 10.4 se relacionan con $\bar{H}_1^E$ y $\bar{H}_2^E$ por medio de las ecuaciones

$$\bar{H}_1 = \bar{H}_1^E + \bar{H}_1^{id} = \bar{H}_1^E + H_1 = \bar{H}_1^E + 400$$

Y

$$\bar{H}_2 = \bar{H}_2^E + \bar{H}_2^{id} = \bar{H}_2^E + H_2 = \bar{H}_2^E + 600$$

Estas dos ecuaciones provienen de la combinación de la ecuación (10.79) con la ecuación (10.87).

Los volúmenes en exceso (cambios de volumen del mezclado) para el sistema metanol(1)/agua(2) a 25°C se pueden calcular a partir de los datos volumétricos de la figura 10.3. La ecuación (10.87) se especializa para

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i - \bar{V}_i^{id}$$

De acuerdo con la ecuación (10.78), $\bar{V}_i^{id} = V_i$. Por consiguiente,

$$\bar{V}_1^E = \bar{V}_1 - V_1 \quad \text{y} \quad \bar{V}_2^E = \bar{V}_2 - V_2$$

La ecuación (10.11), escrita para el volumen en exceso de un sistema binario, se convierte en

$$V^E = x_1\bar{V}_1^E + x_2\bar{V}_2^E$$

Los resultados se presentan en la figura 11. 15. Los valores de la figura para $x_1 =$ 0.3 provienen del ejemplo 10.3. Así,

$$\bar{V}_1^E = 38.632 - 40.727 = -2.095 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2^E = 17.765 - 18.068 = -0.303 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

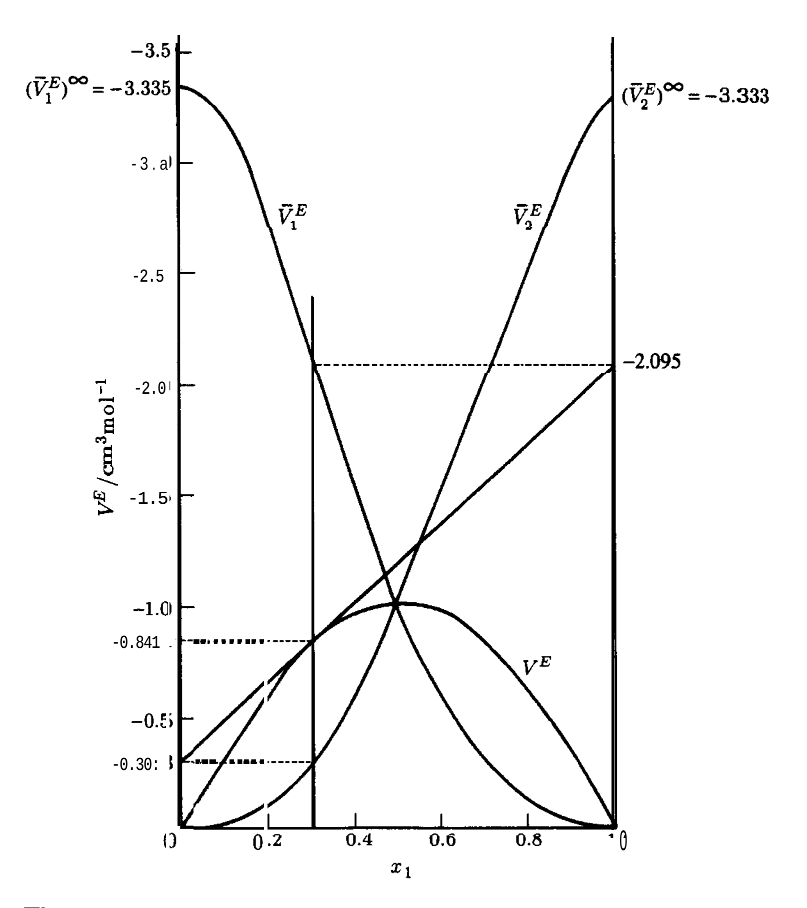


Figura 11.15: Volúmenes en exceso para metanol(1)/agua(2) a 25°C.

Y

$$V^E = (0.3)(-2.095) + (0.7)(-0.303) = -0.841 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

La línea tangente dibujada a $x_1 = 0.3$ ilustra la determinación de los volúmenes parciales en exceso por el método de las intercesiones de la tangente. Mientras que los valores de Ven la figura 10.3 caen entre 18.068 y 40.727 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, los valores de $V^E = \Delta V$ van de cero, a $x_1 = 0$ y a $x_1 = 1$, hasta un valor de aproximadamente -1 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a una fracción mol de alrededor de 0.5. Las curvas que muestran $\bar{V}_1^E$ y $\bar{V}_2^E$ son casi simétricas para el sistema metanol/agua, pero esto no significa que lo sean para todos los sistemas.

En la figura ll. 16 se ilustra la dependencia con respecto a la composición de AG, AH y TAS para seis sistemas líquidos binarios a 50°C y aproximadamente a la presión atmosférica. Las cantidades relacionadas, G^E, H^E y TS^E se han mostrado para los mismos sistemas en la figura 10.5. Como con las propiedades en exceso, los cambios de propiedades del mezclado presentan comportamientos diferentes, pero de nuevo todos los sistemas tienen ciertas características comunes:

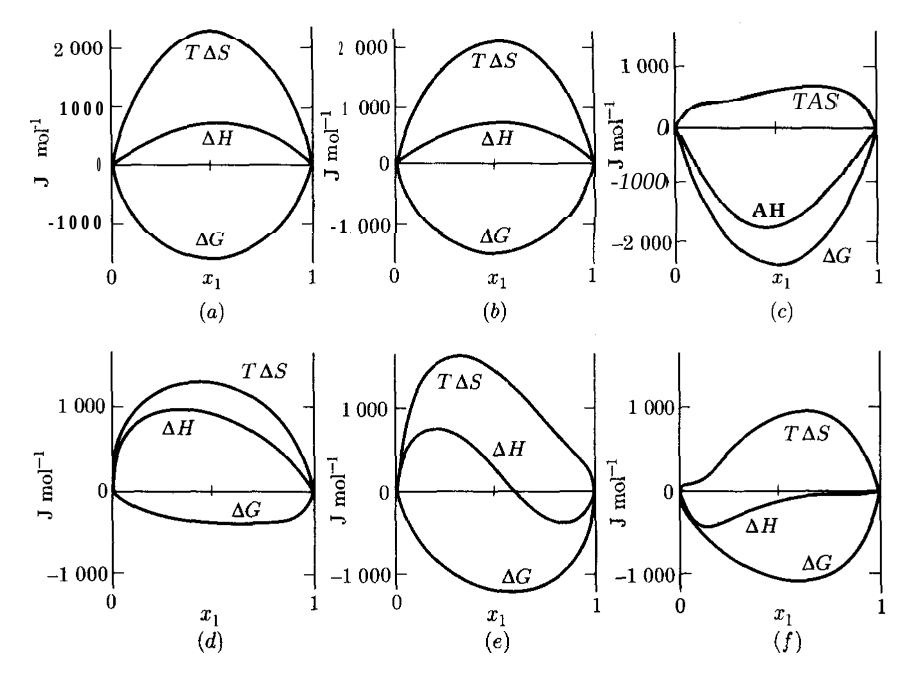


Figura 11.16: Cambios de propiedades de mezclado a 50°C para seis sistemas líquidos binarios: *a*) cloroformo(1)/*n*-heptano(2); *b*) acetona(1)/metanol(2); c) acetona(l)/ cloroformo(2); *d*) etanol(1)/*n*-heptano(2); e) etanol(1)/cloroformo(2); *f*) etanol(l)/ agua(2).

1. Todo AM para una especie pura es cero.
2. El cambio de energía de Gibbs del mezclado, **AG,** siempre es negativo.
3. El cambio de entropía del mezclado, **AS,** es positivo.

La característica 1 proviene de la ecuación (11.29). La característica 2 es una consecuencia del requerimiento que pide que la energía de Gibbs sea mínima para los estados de equilibrio a T y P especificadas (sección 14.1). La característica 3 refleja el hecho de que los cambios negativos de entropía del mezclado son *inusuales;* esto **no** es una consecuencia de la segunda ley de la termodinámica, la cual solamente prohíbe los cambios negativos de entropía del mezclado para sistemas aislados de sus ambientes. Definido para condiciones de T y P constantes, AS se observa negativo para ciertas clases especiales de mezclas, ninguna de las cuales se ha representado en la figura 11.6.

Ejemplo ll.3 Los cambios de propiedad del mezclado y las propiedades en exceso están interrelacionados. Demostrar cómo se generan las figuras 10.5 y 10.6 a partir de los datos correlacionados para $\Delta H(x)$ y $G^E(x)$.

SOLUCIÓN Para la figura 11.16, $\Delta H(x)$ proviene del ajuste de la curva de los datos calorimétricos y para la figura 10.5, $G^E(x)$ se encuentra de la reducción de los

datos isotérmicos de EVL por el método de Barker (ver el ejemplo 11.1). De la ecuación (11.33),

$$H^E = \Delta H$$

y, por medio de la ecuación (10.99),

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T}$$

Estas ecuaciones permiten que se complete la figura 10.5. Los cambios de propiedad del mezclado AG y AS provienen de G^E y S^E al aplicar las ecuaciones (11.30) y (11.31):

$$\Delta G = G^E + RT\sum x_i \ln x_i$$

$$\text{AS} = S^E - R\sum x_i \ln x_i$$

Éstas permiten que se complete la figura ll. 16.

II .4 Efectos caloríficos en los procesos de mezclado

El calor del mezclado, definido de acuerdo con la ecuación (11.29), es

$$AH = H - \sum x_i H_i \tag{11.38}$$

Esta ecuación da el cambio de entalpía cuando las especies puras se mezclan a T y P constantes para formar una mol (o una unidad de masa) de solución. Es más común disponer de datos para sistemas binarios, para los cuales la ecuación (ll .38) se resuelve para H, convirtiéndose en

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + AH \tag{11.39}$$

Esta ecuación es útil para calcular las entalpías de las mezclas binarias a partir de datos de entalpía para las especies 1 y 2 puras y a partir de los calores de mezclado. Este tratamiento está restringido a los sistemas binarios.

Los datos disponibles para calores de mezclado se refieren usualmente a un número muy limitado de temperaturas. Si se conocen las capacidades caloríficas de las especies puras y de la mezcla, se calculan los calores de mezclado para otras temperaturas por un método análogo al cálculo de los calores estándar de reacción a temperaturas elevadas a partir del valor a 25°C.

Los calores de mezclado son similares en muchos aspectos a los calores de reacción. Cuando ocurre una reacción química, la energía de los productos es dife-

rente de la energía de los reactantes a las mismas ***T*** y ***P*** debido al reacomodamiento químico de los átomos constituyentes. Cuando se forma una mezcla, ocurre un cambio similar de energía a causa de que son distintas las interacciones entre los campos de fuerzas de las moléculas semejantes y diferentes. Estos cambios de energía son generalmente mucho menores que los asociados con los enlaces químicos; así, los calores de mezclado son generalmente mucho menores que los calores de reacción.

Cuando se disuelven sólidos o gases en líquidos, el efecto calorífico se llama ***calor de disolución,*** y tiene como base la disolución de ***1 mol de soluto.*** Si tomamos la especie 1 como el soluto, entonces x_1 expresa los moles de soluto por mol de solución. Dado que AH es el efecto calorífico por mol de solución, $\Delta H/x_1$ es el efecto calorífico por mol de soluto. Así,

$$\widetilde{\Delta H} = \frac{\Delta H}{x_1}$$

en donde $\widetilde{\Delta H}$ es el calor de disolución sobre la base de un mol de ***soluto.***

Los procesos de disolución son representados convenientemente por las ecuaciones de *cambio físico* análogas a las ecuaciones de reacción química. Así, si 1 mol de LiCl se disuelve en 12 moles de H_2O, el proceso se representa como

$$\mathrm{LiCl}(s) + 12\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl}(12\mathrm{H_2O})$$

La designación $\mathrm{LiCl}(12\mathrm{H_2O})$ significa que el producto es una solución de 1 mol de LiCl en 12 moles& H_2O. El cambio de entalpía que acompaña a este proceso a 25°C y 1 bar es AH = -33 614 J. Esto es, una solución de 1 mol de LiCl en 12 moles de H_2O tiene una entalpía de 33 614 J menos que la de 1 mol de LiCl(s) puro y 12 moles de $H_2O(l)$ pura. Las ecuaciones para los cambios físicos como éste, se combinan fácilmente con las ecuaciones para reacciones químicas. Esto se ilustra en el ejemplo siguiente.

Ejemplo ll.4 Calcular el calor de formación de LiCl en 12 moles de H_2O a 25°C.

SOLUCIÓN El proceso implicado por la definición del problema es el resultado de la formación, a partir de sus elementos constituyentes, de 1 mol de LiCl en solución en 12 moles de H_2O. La ecuación que representa este proceso se obtiene en la forma siguiente:

$$\mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} \rightarrow \mathrm{LiCl}(s) \qquad \textit{AH;,,} = \textit{-408}\ 610\ \mathrm{J}$$

$$\mathrm{LiCl}(s) + 12\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl}(12\mathrm{H_2O}) \qquad \widetilde{\Delta H}_{298} = -33\ 614\ \mathrm{J}$$

$$\mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + 12\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl}(12\mathrm{H_2O}) \qquad \Delta H^\circ_{298} = \mathbf{-442\ 224}\ \mathrm{J}$$

La primera reacción describe un cambio químico que da como resultado la formación de LiCl(s) a partir de sus elementos, y el cambio de entalpía que acompaña a esta

reacción es el calor estándar de formación de LiCl(s) a 25°C. La segunda **reacción** representa el cambio ñsico que da como resultado la disolución de 1 mol de LiCl(s) en 12 moles de $H_2O(l)$. El cambio de entalpía que acompaña a esta reacción es un calor de disolución. El cambio de entalpía de -442 224 J para el proceso general se conoce como el calor de formación de LiCl en 12 moles de H_2O. Esta cifra no incluye el calor de formación del H_2O.

Con frecuencia no se dan informes directos de los calores de disolución y se deben derivar a partir de los calores de formación por medio del cálculo inverso al que hemos ilustrado. Los datos dados por el Bureau of Standards[16] para los calores de formación de 1 mol de LiCl son

LiCl(s)	408 610 J
$LiCl{\cdot}H_2O(s)$	-712 580 J
$LiCl{\cdot}2H_2O(s)$	-1012 650 J
$LiCl{\cdot}3H_2O(s)$	-1311300 J
LiCl en 3 moles de H_2O	429 366 J
LiCl en 5 moles de H_2O	-436 805 J
LiCl en 8 moles de H_2O	-440 529 J
LiCl en 10 moles de H_2O	441 579 J
LiCl en 12 moles de H_2O	442 224 J
LiCl en 15 moles de H_2O	442 835 J

A partir de estos datos se calculan fácilmente los calores de disolución. Tómese el caso de la disolución de 1 mol de LiCl en 5 moles de H_2O. La reacción que representa este proceso se obtiene como sigue:

$$\mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + 5\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl(5H_2O)} \qquad \text{AH;,,} = -436\ 805\ \mathrm{J}$$

$$\mathrm{LiCl}(s) \rightarrow \mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} \qquad \text{AH;,,} = 408\ 610\ \mathrm{J}$$

$$\mathrm{LiCl}(s) + 5\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl(5H_2O)} \qquad \widetilde{\Delta H}_{298} = -28\ 195\ \mathrm{J}$$

Este cálculo se puede llevar a cabo para cada cantidad de H_2O para la cual se dan los datos. Los resultados se representan entonces convenientemente en forma de una gráfica de $\widetilde{AH}$, el calor de disolución por mol de soluto, contra ñ, los moles de disolvente por mol de soluto. La variable de composición, ñ $\equiv n_2/n_1$ se relaciona con x_1:

$$\tilde{n} = \frac{x_2(n_1 + n_2)}{x_1(n_1 + n_2)} = \frac{1 - x_1}{x_1}$$

[16]"The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J, Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, supl. 2, pp. 2-291 y 2-292, 1982.

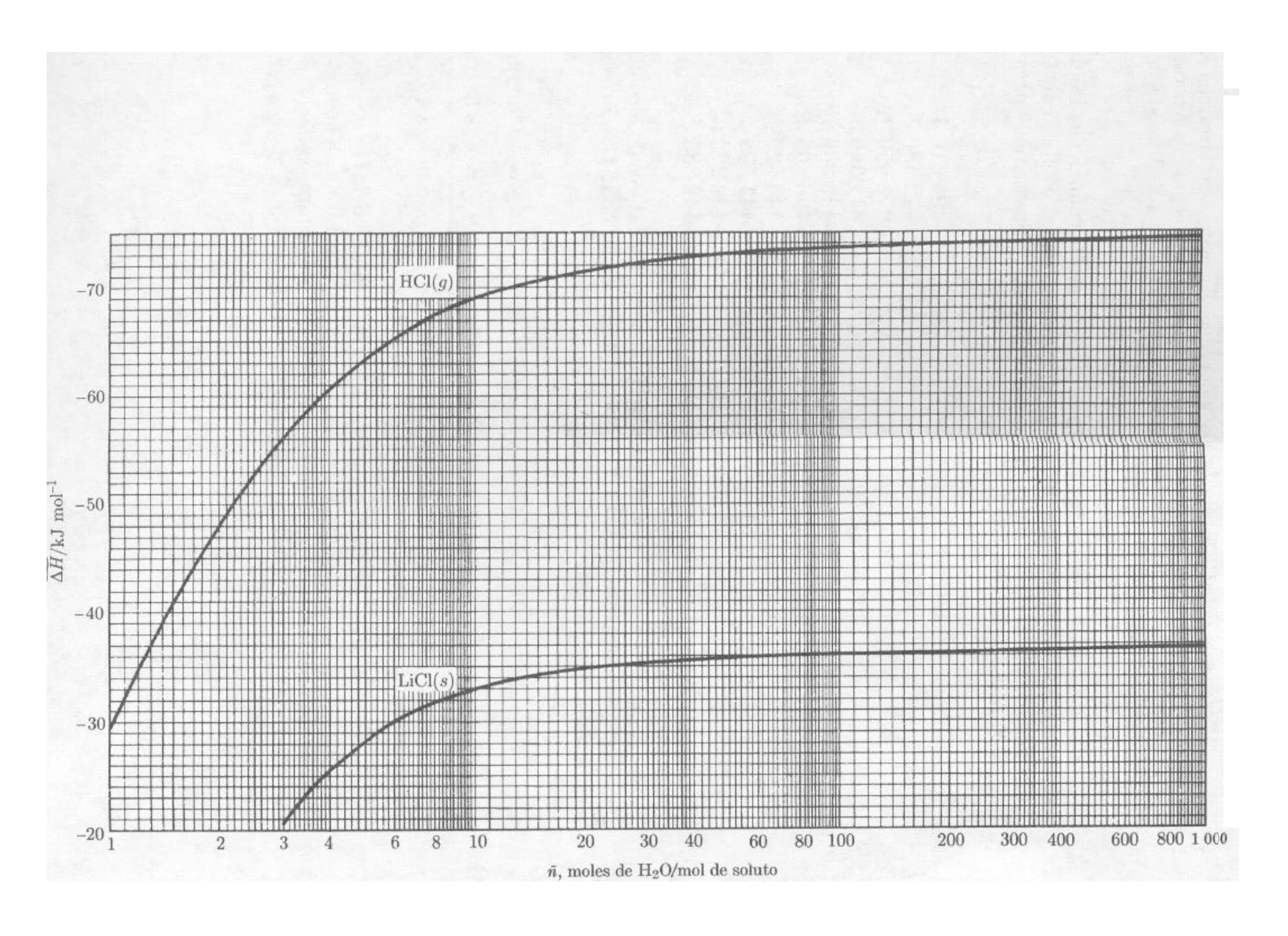


Figura 11.17: Calores de disolución a 25°C. (Basados en datos de "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, supl. 2, 1982.)

de donde

$$x_1 = \frac{1}{1 + \widetilde{n}}$$

Por consiguiente, tenemos las relaciones siguientes entre ΔH, el calor de mezclado con base en 1 mol de solución, y $\widetilde{\Delta H}$, el calor de disolución con base en 1 mol de soluto:

$$\widetilde{\Delta H} = \frac{\Delta H}{x_1} = \Delta H(1 + \widetilde{n})$$

$$\Delta H = \frac{\widetilde{\Delta H}}{1 + \widetilde{n}}$$

En la figura 11.17 se muestra la gráfica de $\widetilde{\Delta H}$ contra $\widetilde{n}$ para LiCl(s) y HCl(g) disueltos en agua a 25°C. Los datos en esta forma se aplican fácilmente a la resolución de problemas prácticos.

Ejemplo 11.5 Un evaporador de simple efecto que opera a la presión atmosférica concentra una solución de LiCl, del 15% (en peso) al 40%. La solución que se alimenta entra al evaporador a la velocidad de 2 kg s^{-1} a 25°C. El punto normal de ebullición de una solución de LiCl al 40% es aproximadamente 132°C, y su calor específico se estima en 2.72 kJ kg^{-1} $°C^{-1}$. ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor en el evaporador?

SOLUCIÓN Los 2 kg de solución de LiCl al 15% que entran al evaporador cada segundo consisten en 0.30 kg de LiCl y 1.70 kg de H_2O. Un balance de material muestra que 1.25 kg de H_2O se evaporan y que se producen 0.75 kg de solución de LiCl al 40%. El proceso se indica esquemáticamente en la figura ll. 18.

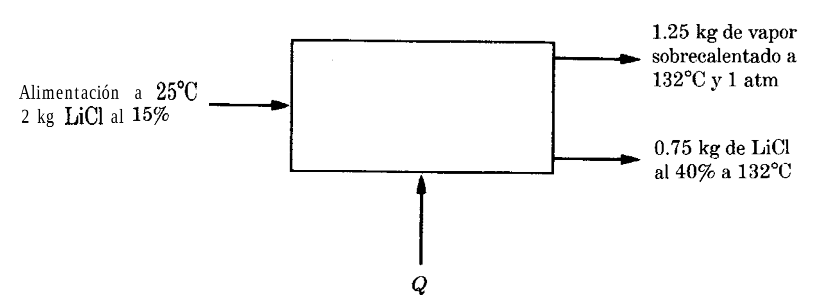


Figura 11.18: Proceso del ejemplo 11.5.

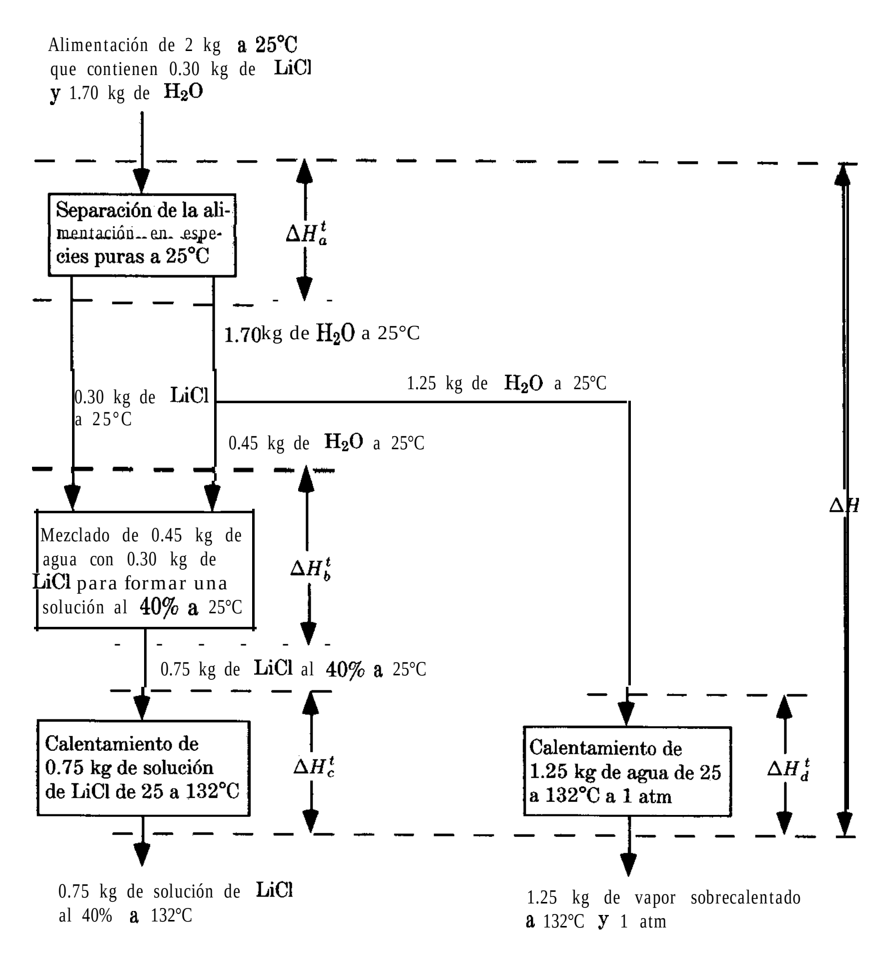


Figura 11.19: Diagrama esquemático para el proceso del ejemplo 11.5.

El balance de energía para este proceso de flujo resulta en ΔH^t = Q, en donde ΔH^t es la entalpía total de la corriente del producto menos la entalpía total de la corriente de alimentación. Así, el problema se reduce a encontrar ΔH^t a partir de los datos de los que se dispone. Debido a que la entalpía es una función de estado, la trayectoria utilizada para calcular ΔH^t es inmaterial y se puede seleccionar como dicte la conveniencia y sin referencia a la trayectoria real seguida en el evaporador. Los datos de los que disponemos son los calores de disolución de LiCl en H_2O a 25°C (figura ll. 17), y la trayectoria del cálculo que se muestra en la figura 11.19 nos permite su uso directo.

Los cambios de entalpía para las etapas individuales que se presentan en la figura ll. 19 deben sumarse para dar el cambio total de entalpía:

$$\Delta H^t = \Delta H_a^t + \Delta H_b^t + \Delta H_c^t + \Delta H_d^t$$

Los cambios individuales de entalpía se determinan en la forma siguiente:

ΔH_a^t: Esta etapa comprende la separación de 2 kg de una solución de LiCl al 15% en sus constituyentes puros, a 25°C. Este es un proceso de "desmezclado" y el efecto calorífico es el mismo que en el correspondiente proceso de mezclado, pero es de signo opuesto. Para 2 kg de solución de LiCl al 15%, los moles de materia que entran son

$$\frac{(0.3)(1\,000)}{42.39} = 7.077 \text{ mol LiCl}$$

Y

$$\frac{(1.70)(1\,000)}{18.015} = 94.366 \text{ mol } H_2O$$

Así, la solución contiene 13.3 moles de H_2O por mol de LiCl. De la figura ll. 17, el calor de disolución por mol de LiCl para $\tilde{n} = 13.33$ es -33 800 J. Para el "desmezclado" de 2 kg de solución,

$$\Delta H_a^t = (+33\,800)(7.077) = 239\,250 \text{ J}$$

ΔH_b^t: Esta etapa da como resultado la mezcla de 0.45 kg de agua con 0.30 kg de LiCl para formar una solución al 40%, a 25°C. Esta solución se hace a partir de

0.30 kg o 7.077 mol de LiCl

Y

0.45 kg o 24.979 molde H_2O

Así, la solución final contiene 3.53 moles de H_2O por mol de LiCl. De acuerdo con la figura 11.17, el calor de disolución por mol de LiCl a este valor de $\tilde{n}$ es de -23 260 J. Por consiguiente,

$$AH, = (-23\,260)(7.077) = -164\,630 \text{ J}$$

ΔH_c^t: Para esta etapa se calientan 0.75 kg de solución de LiCl al 40%, desde 25 hasta 132°C. Dado que $\Delta H_c^t = mC_P\Delta T$,

$$\Delta H_c^t = (0.75)(2.72)(132 - 25) = 218.28 \text{ kJ}$$

o

$$\Delta H_c^t = 218\,280 \text{ J}$$

ΔH_d^t: En esta etapa el agua líquida se vaporiza y calienta a 132°C. El cambio de entalpía se obtiene a partir de las tablas de vapor:

$$AH:, = (1.25)(2\,740.3 - 104.8) = 3\,294.4 \text{ kJ}$$

o

$$\Delta H_d^t = 3\,294\,400 \text{ J}$$

Sumando los cambios individuales de entalpía, se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_a^t + \Delta H_b^t + \Delta H_c^t + \Delta H_d^t \\ &= 239\ 250 - 164\ 630 + 218\ 280 + 3\ 294\ 400 \\ &= \mathbf{3\ 587\ 300}\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

Por consiguiente, la velocidad de transferencia de calor requerida es de 3 587.3 kJ s^{-1}.

El método más conveniente para la representación de los datos de entalpía para soluciones binarias es mediante los ***diagramas de entalpía/concentración (Hx).*** Estos diagramas son gráficas de la entalpía como una función de la composición (fracción mol o fracción masa de una especie), con la temperatura como parámetro. La presión es una constante y usualmente es 1 atmósfera. En la figura 11.20 se muestra un diagrama parcial para el sistema H_2OSO_4/H_2O.

Los valores de entalpía están basados en un mol o unidad de masa de solución, y la ecuación (11.39) es aplicable directamente. Los valores de H para la solución dependen no solamente de los calores de mezclado, sino también de las entalpías H_1 y H_2 de las especies puras. Una vez que éstos son conocidos para unas T y P dadas, se fija H para todas las soluciones a las mismas T y P, porque ΔH tiene un valor único, medible, para cada composición. Dado que las entalpías absolutas se desconocen, se escogen puntos arbitrarios como cero para las entalpías de las especies puras. Así, la base de un diagrama de entalpía/concentración es H_1 = 0 para algún estado especificado de la especie 1, y H_2 = 0 para algún estado especificado de la especie 2. No se necesita escoger la misma temperatura para estos estados de ambas especies. En el caso del diagrama H_2SO_4/H_2O mostrado en la figura 11.20, H_1 = 0 para H_2O líquida pura en el punto triple [$\simeq 32(°F)$], y H_2 = 0 para H_2SO_4 líquido puro a 25°C [77(°F)]. En este caso, la isoterma 32(°F) termina en H = 0 en el extremo del diagrama. que representa el H_2O líquida pura, y la isoterma 77(°F) termina en H = 0 en el otro extremo del diagrama que representa al H_2SO_4 líquido puro.

La ventaja de tomar H = 0 para el agua líquida pura en su punto triple es que ésta es la base de las tablas de valor. Los valores de entalpía a partir de las tablas de vapor se pueden usar entonces en conjunción con valores tomados del diagrama de entalpía/concentración. Si hubieran algunas otras bases para el diagrama, se podría aplicar una corrección a los valores de las tablas de vapor para ponerlos sobre la misma base que el diagrama.

Para una ***solución ideal,*** las isotermas en el diagrama de entalpía/concentración son líneas rectas que conectan la entalpía de la especie pura 2, a x_1 = 0, con la entalpía de la especie pura 1, a x_1 = 1. Esto se deduce inmediatamente de la ecuación (10.83),

$$H^{id} = x_1H_1 + (1 - x_1)H_2 = x_1(H_1 - H_2) + H_2$$

y se ilustra para una sola isoterma en la figura 11.21 por la línea punteada. La curva continua muestra cómo la isoterma podría aparecer para una solución ver-

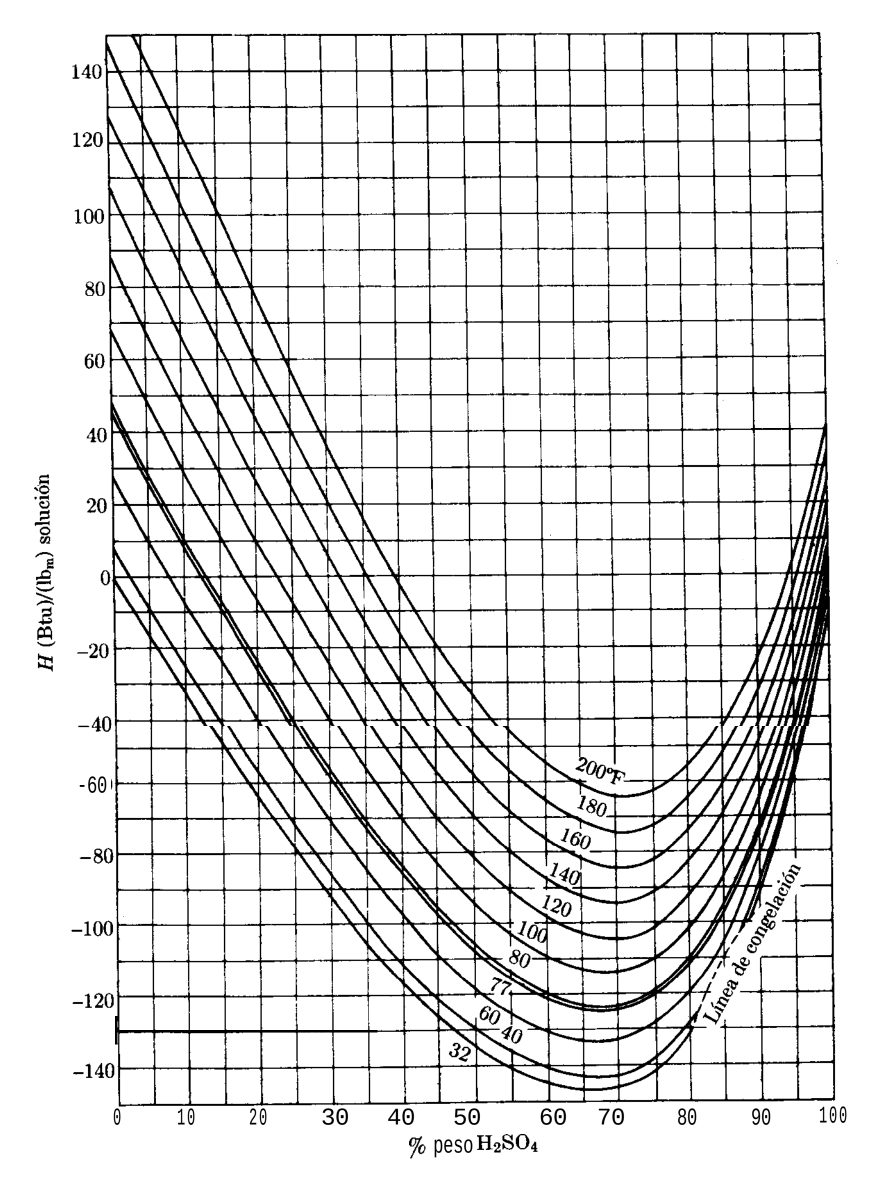


Figura 11.20: Diagrama *Hx* para H_2SO_4/H_2O. (Tomado de los datos de W. D. Ross, *Chem.* Eng. *Prog.,* vol. 48, pp. 314 y 315, 1952. Con autorización.)

dadera. También se muestra una línea tangente a partir de la cual se pueden determinar las entalpías parciales de acuerdo con las ecuaciones (10.15) y (10.16). La comparación de la ecuación (10.83) con la ecuación (11.39) muestra que AH = $H - H^{id}$; esto es, AH es la distancia vertical entre la curva y la línea punteada de la figura 11.21. Aquí, la isoterma verdadera queda debajo de la isoterma de la solución ideal, y ΔH es negativa en todo sitio. Esto significa que siempre que se mez-

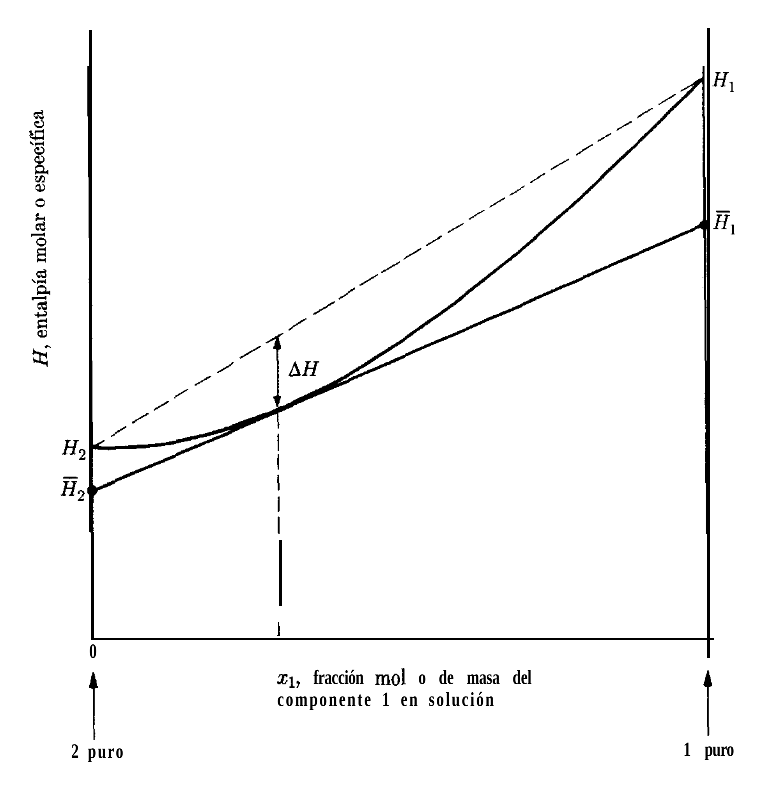


Figura 11.21: Construcciones gráficas sobre un diagrama de ***Hx.***

clan especies puras a una temperatura dada para formar una solución a la misma temperatura, hay liberación de calor. Se dice que ese sistema es ***exotérmico.*** El sistema $H_2SO_4H_2O$ es un ejemplo. Un sistema *endotérmico* es uno en el cual los calores de disolución son positivos; en este caso hay absorción de calor para conservar constante la temperatura. Un ejemplo es el sistema metanol/benceno.

Una característica de un diagrama de entalpía/concentración que lo hace particularmente útil es la facilidad con la cual se pueden resolver los problemas que comprenden mezclado adiabático. Esto es el resultado del hecho de que el mezclado adiabático se puede representar por una línea recta sobre el diagrama de *Hx*. Más precisamente, el punto en el cual el diagrama íle *Hx* representa una solución formada por la mezcla adiabática de otras dos soluciones debe quedar sobre la línea recta que conecta los puntos que representan a las dos soluciones iniciales. Esto se puede demostrar en la forma siguiente.

Sean los superíndices a y b los que identifiquen las dos soluciones binarias iniciales, las cuales consisten en n^a y n^b moles, respectivamente. Sea el superíndice c el que identifique la solución final que se obtiene por la mezcla simple de las soluciones a y b en un proceso adiabático. Este proceso puede ser un mezclado por lotes a presión constante o de un proceso de flujo uniforme que no involucre trabajo de eje ni un cambio en la energía potencial o cinética. En cualquier caso,

$$\Delta H^t = Q = 0$$

Por consiguiente, para el cambio general en estado se puede escribir

$$(n^a + n^b)H^c = n^a H^a + n^b H^b$$

Además, un balance de material para la especie 1 da

$$(n^a + n^b)x_1^c = n^a x_1^a + n^b x_1^b$$

Estas dos ecuaciones se pueden escribir

$$n^a(H^c - H^a) = -n^b(H^c - H^b)$$

Y

$$n^a(x_1^c - x_1^a) = -n^b(x_1^c - x_1^b)$$

La división de la primera ecuación entre la segunda da

$$\frac{H^c - H^a}{x_1^c - x_1^a} = \frac{H^c - H^b}{x_1^c - x_1^b} \qquad (A)$$

Ahora se demostrará que los tres puntos, c, a y b, representados por (H^c, x_1^c), (H^a, x_1^a) y (H^b, x_1^b) quedan a lo largo de una línea recta sobre un diagrama de *Hx*. La ecuación general para una línea recta en estas coordenadas es

$$H = mx_1 + k \qquad (B)$$

Considerando que esta línea pasa a través de los puntos a y *b*, puede escribirse

$$H^a = mx_1^a + k \qquad (C)$$

Y

$$H^b = mx_1^b + k \qquad (D)$$

Al restar primero la ecuación (C) y después la ecuación *(D)* de la ecuación (B), da

$$H - H^a = m(x_1 - x_1^a)$$

Y

$$H - H^b = m(x_1 - x_1^b)$$

Dividiendo la primera de éstas entre la segunda, se obtiene

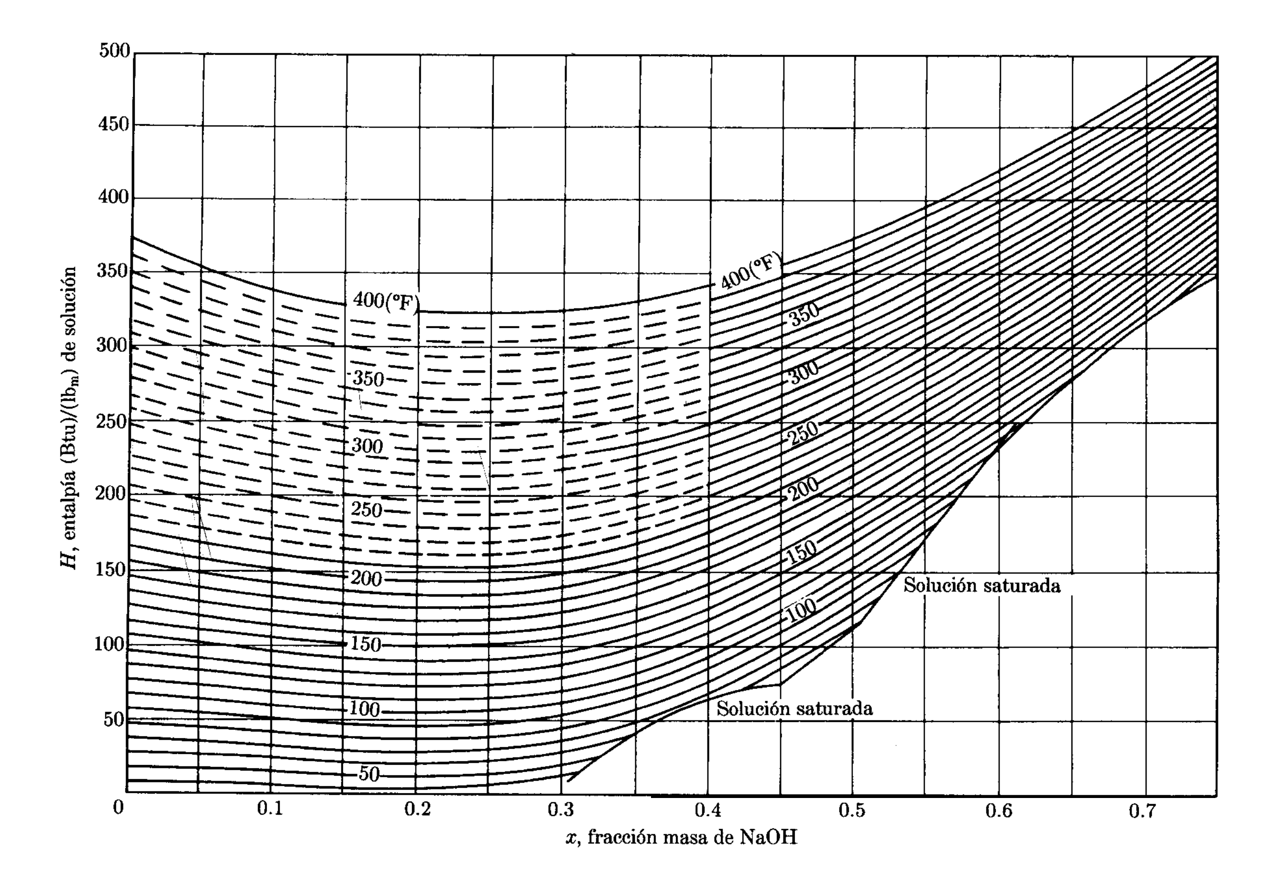


Figura 11.22: Diagrama *Hx* para NaOH/H_2O. (Reproducido con autorización. W. L. McCabe, *Trans. AIChE.*, vol. 31, pp. 129-164, 1935; R. H. Wilson y W. L. McCabe, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 558-566, 1942.)

$$\frac{H - H^a}{H - H^b} = \frac{x_1 - x_1^a}{x_1 - x_1^b}$$

0 bien

$$\frac{H - H^a}{x_1 - x_1^a} = \frac{H - H^b}{x_1 - x_1^b}$$

Cualquier punto con las coordenadas (H, x_1) que satisfaga esta ecuación queda sobre la línea recta que conecta los puntos a y b. La ecuación (A) muestra claramente que el punto (H^c, x_1^c) satisface este requerimiento.

El uso de diagramas de entalpía/concentración se ilustra en los ejemplos siguientes para el sistema $NaOH/H_2O$; en la figura 11.22, se presenta un diagrama *Hx*.

Ejemplo 11.6 Un evaporador de simple efecto concentra 10 000 $(lb_m)(hr)^{-1}$ de una solución acuosa de NaOH del 10% (en peso) al 50%. La solución que se alimenta entra a 70(°F). El evaporador opera a una presión absoluta de 3 (in Hg), y bajo estas condiciones el punto de ebullición de una solución de NaOH al 50% es 190(°F). ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor en el evaporador?

SOLUCIÓN Sobre la base de 10 000 (lb_m) de NaOH al 10% alimentada al evaporador, un balance de material muestra que la corriente de producto consiste en 8 000 (lb_m) de vapor sobrecalentado a 3(in Hg) y 190(°F), y 2 000 (lb_m) de NaOH al 50% a 190(°F). El proceso se indica esquemáticamente en la figura 11.23. El balance de energía para este proceso de flujo es

$$\Delta H^t = Q$$

En este caso ΔH^t se determina fácilmente a partir de los valores de entalpía tomados del diagrama ***Hx*** de la figura 11.22 y de las tablas de vapor:

Entalpía de vapor sobrecalentado a 3(in Hg) y 190(°F) = 1 146 $(Btu)(lb_m)^{-1}$
Entalpía de solución de NaOH al 10% a 70(°F) = 34 $(Btu)(lb_m)^{-1}$a
Entalpía de solución de NaOH al 50% a 190(°F) = 215 $(Btu)(lb_m)^{-1}$

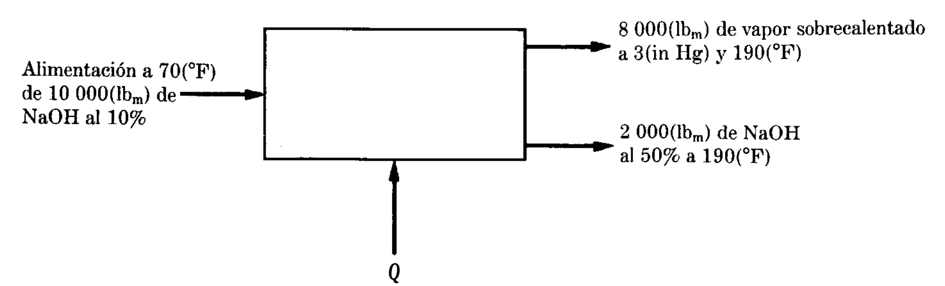


Figura 11.23: Diagrama esquemático para el proceso del ejemplo 11.6.

Así,

$$Q = \Delta H^t = (8\ 000)(1\ 146) + (2\ 000)(215) - (10\ 000)(34)$$
$$= 9\ 260\ 000(\text{Btu})(\text{hr})^{-1}$$

Una comparación de este ejemplo con el ejemplo ll .5 muestra la simplificación introducida por el uso de un diagrama de entalpía/concentración.

Ejemplo 11.7 Una solución acuosa de NaOH al 10% a 70(°F) se mezcla con una solución acuosa de NaOH al 70% a 200(°F) para formar una solución que contiene **40%** de NaOH.

a) Si la mezcla se hace adiabáticamente, ¿cuál es la temperatura final de la solución?
b) Si la temperatura final se lleva a 70(°F), ¿cuánto calor se debe eliminar durante el proceso?

SOLUCIÓN a) La línea recta dibujada en la figura ll.22 que conecta los puntos que representan las dos soluciones iniciales debe contener el punto que representa la solución final obtenida por la mezcla adiabática. La solución particular representada por un punto sobre esta línea a una concentración de 40% de NaOH tiene una entalpía de 192 $(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. Además, la isoterma para 220(°F) pasa a través de este punto. Así, la temperatura final, obtenida gráficamente, es 220(°F).

b) El proceso general no se puede representar por una sola línea recta sobre la figura 11.22. No obstante, debe seleccionarse cualquier trayectoria conveniente para calcular AH del proceso y de aquí Q, dado que el balance de energía da Q = AH. Así, se puede considerar que el proceso ocurre en dos etapas: mezclado adiabático, seguido de un enfriamiento simple de la solución resultante hasta la temperatura final. La primera etapa se considera en la parte *a*) y da como resultado una solución a 220(°F) con una entalpía de 192 $(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. Cuando esta solución se enfría a 70(°F), la entalpía que resulta a partir de la figura ll.22 es 70 $(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. Por consiguiente,

$$Q = AH = 70 - 192 = -122(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Así, ***se desprenden*** 122 (Btu) por cada libra de masa de la solución formada.

Ejemplo 11.8 Determinar la entalpía de NaOH sólido a 68(°F) sobre la base usada para el diagrama de entalpía/concentración de $NaOH/H_2O$ de la figura 11.22.

SOLUCIÓN Las isotermas sobre un diagrama Hx para un sistema como el de NaOH/ H_2O terminan en puntos donde se alcanza el límite de solubilidad del sólido en agua. Así, las isotermas de la figura 11.22 no se extienden a una fracción masa que representa al NaOH puro. ¿Cómo se selecciona, entonces, la base del diagrama con respecto a NaOH? En el caso del agua, la base es $H_{H_20} = 0$ para el agua líquida a **32** (°F), consistente con la base de las tablas de vapor. Para NaOH, la base es $H_{NaOH} = 0$ para NaOH en una solución diluida infinitamente a 68(°F).

Esto significa que la entalpía específica parcial de NaOH a dilución infinita (o sea a $x_{NaOH} \to 0$) se ajusta arbitrariamente igual a cero a 68(°F). La interpretación gráfica es que el diagrama se ha construido en tal forma que una tangente dibujada

a la isoterma a 68(°F), a $x_{NaOH} = 0$, intersecta la ordenada $x_{NaOH} = 1$ (no se muestra) en una entalpía de cero. La selección de $\bar{H}^{\infty}_{NaOH}$ como cero a 68(°F) fija automáticamente los valores de la entalpía de NaOH en todos los otros estados.

En particular, la entalpía de NaOH sólido a 68(°F) se puede calcular para la base seleccionada. Si 1 (lb,) de NaOH sólido a 68(°F) se disuelve en una cantidad infinita de agua a 68(°F), y si la temperatura se mantiene constante por extracción del calor de disolución, el resultado es una solución diluida infinitamente a 68(°F). Como el agua es pura en los estados inicial y final, su entalpía no cambia. El calor de disolución a 68(°F) es, por consiguiente,

$$\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = \bar{H}^{\infty}_{NaOH} - H_{NaOH}$$

No obstante, $\bar{H}^{\infty}_{NaOH} = 0$ a 68(°F). Por consiguiente,

$$\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = -H_{NaOH} \qquad [68(°F)]$$

La entalpía de NaOH sólido a 68 (°F) , H_{NaOH}, es por consiguiente igual al negativo del calor de disolución de NaOH en una cantidad infinita de agua a 68(°F). Un valor de la literatura,[17] para este calor de disolución a 25°C sobre la base de 1 mol de NaOH, es

$$\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = -10\ 637(\text{cal}) \qquad [25°\text{C}]$$

Si la diferencia en temperatura entre 25°C [77(°F)] y 68(°F) se desprecia, la entalpía del NaOH sólido a 68(°F) es

$$H_{NaOH} = -\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = \frac{-(-10\ 637)(1.8)}{40.00} = 478.7(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Este valor representa la entalpía del NaOH sólido a 68(°F) sobre la misma base que se seleccionó para el diagrama de entalpía/concentración para $NaOH/H_2O$ de la figura 11.22.

Ejemplo 11.9 NaOH sólido a 70(°F) se mezcla con H_2O a 70(°F) para producir una solución que contiene 45% de NaOH a 70(°F). ¿Cuánto calor se debe transferir por libra de masa de la solución formada?

SOLUCIÓN Sobre la base de $1(\text{lb}_m)$ de solución al 45% de NaOH, se deben disolver 0.45 (lb,) de NaOH sólido en 0.55 (lb,) de H_2O. El balance de energía es $\Delta H = Q$. La entalpía de H_2O a 70(°F) se debe tomar de las tablas de vapor, o se puede leer en la figura 11.22 a $x_1 = 0$. En cualquier caso, $H_{H_2O} = 38\ (\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. La entalpía de NaOH al 45% a 70(°F) se lee en la figura 11.22 como $H = 93\ (\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. Se asume que la entalpía del NaOH sólido a 70(°F) es prácticamente la misma que el

[17] M. W. Chase, Jr., *et* al., "JANAF Thermochemical Tables", 3a. *ed., J Phys. Chem. Ref. Data,* vol. 14, supl. 1, p. 1243, 1985.

valor calculado en el ejemplo precedente para 68(°F); H_{NaOH} = 478.7 (Btu)$(lb_m)^{-1}$. Por consiguiente,

$$Q = \Delta H = (1)(93) - (0.55)(38) - (0.45)(478.7) = -143(\text{Btu})$$

Así, se desprenden 143 (Btu) por cada libra de masa de solución formada.

11.5 Bases moleculares para el comportamiento de las mezclas

Las relaciones entre las propiedades en exceso y los cambios de propiedades del mezclado (sección 11.3) facilitan la explicación de los fenómenos moleculares que dan lugar al comportamiento que se observa de las propiedades en exceso. Una conexión indispensable es proporcionada por la ecuación (11.33), la que asegura la identidad de H^E y de ΔH. Así, podemos enfocar el ***proceso de mezclado (y*** de éste, ΔH) para explicar el comportamiento de H^E.

El signo y la magnitud de ΔH reflejan aproximadamente las diferencias en las fuerzas de las atracciones intermoleculares entre pares de especies diferentes, por un lado, y pares de especies iguales por el otro. En el proceso estándar de mezclado (sección 11.3) las interacciones entre las especies iguales son interrumpidas, mientras que las interacciones entre especies diferentes son promovidas. Si las atracciones diferentes son más *débiles* que el promedio de aquéllas entre especies de la misma clase, entonces en el proceso de mezclado se requiere más energía para romper las atracciones similares de la que es disponible por medio de la formación de atracciones diferentes. En este caso, ΔH (= H^E) es positivo, o sea, el proceso de mezclado es endotérmico. Si las atracciones distintas son más fuertes, entonces ΔH es negativo y el proceso de mezclado es exotérmico.

En las secciones 3.8 y 10.10 se identifican las interacciones intermoleculares atractivas de cuatro clases: dispersión, inducción, electrostáticas directas y cuasiquímicas. A continuación, presentamos una lista que resume los puntos importantes:

1. De las cuatro interacciones atractivas, siempre existe la fuerza de dispersión, la que domina cuando las moléculas que interactúan son no polares o ligeramente polares. (VW la tabla 3.2 y la explicación que la acompaña.)
2. La fuerza de inducción requiere que al menos una de las especies que interactúan sea polar. Con frecuencia es la más débil de las fuerzas "físicas" atractivas intermoleculares (tabla 3.2).
3. Para las moléculas neutras, la más sencilla y normalmente la mayor fuerza electrostática directa es la que opera entre dos dipolos permanentes. Esta fuerza puede dominar las interacciones "físicas" atractivas si las moléculas tienen una elevada polaridad efectiva, o sea, si son pequeñas y tienen dipolos permanentes grandes.
4. Las fuerzas cuasiquímicas, cuando existen, pueden ser las de mayor energía de las cuatro interacciones atractivas. Sin embargo, su existencia-requiere de

una estructura química especial de las moléculas interactuantes. El enlace de hidrógeno es la interacción más importante de este tipo, aun cuando la formación de complejos por transferencia de carga puede jugar un papel relevante en algunas clases de sistemas.

Con estas nociones en mente, se ofrecen algunas racionalizaciones de los signos y magnitudes que se observan de H^E (= AH) para mezclas líquidas binarias de las clases que se han explicado en la sección 10.11.

H^E *de mezclas NP/NP*

Aquí, las fuerzas de dispersión usualmente son las únicas fuerzas intermoleculares atractivas significativas. Así, H^E refleja los efectos energéticos asociados con la ruptura de las interacciones de dispersión entre especies semejantes, así como la promoción simultánea de interacción por dispersión entre especies diferentes. La teoría molecular[18] sugiere que las fuerzas de dispersión entre especies diferentes son más débiles que el promedio de las fuerzas de dispersión entre especies semejantes. (Esta es la base molecular de la regla elemental de química "lo semejante prefiere a lo semejante".) Aquí, entonces, uno espera que H^E sea positiva. Esto es lo que se observa usualmente para mezclas NP/NP (figura 10.7).

H^E *de mezclas NA/NP*

Para mezclas de esta clase, las interacciones entre moléculas de especies semejantes son de *diferente naturaleza* para las dos especies. En particular, dos moléculas de especies polares experimentan una interacción electrostática directa y una interacción de inducción (usualmente débil), además de la usual interacción de dispersión; aquí, las fuerzas de atracción son de mayor energía que las observadas para especies no polares de tamaño y geometría semejantes. Por otro lado, la interacción entre especies diferentes comprende solamente las fuerzas de dispersión y las (débiles) de inducción. Se espera, por consiguiente, que H^E sea positivo, sólo un poco mayor que para otras mezclas NP/NP similares. En promedio, los experimentos corroboran esto (figura 10.7).

H^E *de mezclas AS/NP*

Como para las mezclas *NP/NP* y *NA/NP*, se espera que H^E sea positivo; esto es lo que se muestra en la figura 10.7. No obstante, con frecuencia se observa que H^E sólo es de magnitud modesta, con frecuencia menor que H^E para otras mezclas *NA/NP* similares. La razón para esto es la energía inusual de las interacciones semejantes para las especies polares asociativas. Aquí, los complejos con enlaces

[18]Ver, p. ej., J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodinamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2a. ed., Sec. 4.4, Prentice-Hall, Englewood, N. J. 1986.

de hidrógeno para las especies polares pueden persistir aún en soluciones más bien diluidas, mitigando así los valores positivos que de otro modo serían muy elevados del H^E que se espera a partir de simples argumentos de ruptura/promoción.

H^E de mezclas de NA/NA de solvatación

Estas mezclas son las principales ocupantes de la Región IV de la figura 10.7. Dado que ninguna de las especies se asocia por enlaces de hidrógeno, las atracciones entre especies iguales son resultado de interacciones de dispersión, inducción y dipolo/dipolo. Las mismas clases de interacciones se obtienen para moléculas diferentes, pero además hay la sobreposición de una fuerte atracción debida a la formación de complejos de solvatación con enlaces de hidrógeno. El efecto neto es un valor para H^E; el sistema es exotérmico.

H^E de mezclas AS/NA y AS/AS

Ocurren todos los cuatro tipos de interacciones atractivas entre especies no iguales, y al menos una de ellas para las especies puras. Así, el signo y la magnitud de H^E reflejan un equilibrio entre los efectos competitivos de interacciones dipolo/dipolo, asociación y solvatación. La predicción cualitativa del comportamiento entálpico es difícil, excepto por analogía. En la figura 10.7 se sugiere la diversidad de comportamientos observados para tales mezclas.

La entropía en exceso se relaciona con AS a través de las ecuaciones (11.3 1) y (11.35). Así,

$$S^E = \Delta S - \Delta S^{id} \tag{11.40}$$

en donde

$$\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i \tag{11.35}$$

Una solución ideal es una que comprende moléculas de tamaño y forma idénticos, y para las cuales las fuerzas intermoleculares son las mismas para todos los pares de moléculas, sean iguales o diferentes. Para tales soluciones hipotéticas, el cambio de entropía del mezclado, dado por la ecuación (11.35), siempre es positivo.

En una mezcla verdadera, las moléculas de especies diferentes tienen tamaños y/o formas diferentes, y las energías intrínsecas de las interacciones moleculares son diferentes para pares moleculares diferentes. Como resultado, AS para una mezcla verdadera puede ser mayor o menor que ΔS^{id}, y de acuerdo con la ecuación (11.40), S^E puede ser positivo o negativo. A fín de racionalizar el comportamiento de S^E, encontramos conveniente considerar por separado los efectos *de tamaño/forma* por un lado y los efectos *estructurales* por otro. (La palabra “estructura” se refiere al orden seguido a nivel molecular por las fuerzas intermoleculares.)

Los efectos de formdtamaño dan como resultado un AS mayor que ΔS^{id}, de donde vemos que proporcionan una contribución positiva a S^E. Prausnitz *et al.*[19] explican los papeles relativos de tamaño y forma, y dan referencias de la literatura relevante. Si se consideran únicamente los efectos de tamaño, laecuación *de Flory-Huggins* íla un límite superior aproximado a esta contribución S^E

$$S^E = -R\sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i}$$

en donde las Φ_i son las fracciones aparentes de volumen,

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum x_j V_j}$$

y las V_i son los volúmenes molares de las especies puras.

Las contribuciones estructurales a AS (y de aquí, a S^E) reflejan principalmente las energías relativas de las atracciones intermoleculares en competencia. Considérese la mezcla de especies polares no asociativas (p. ej., acetona) con una especie no polar (p. ej., n-hexano). Energéticamente, el resultado neto del proceso de mezclado se determina principalmente por la energía asociada con la ruptura de las interacciones dipolo/dipolo, como se explicó antes respecto al H^E para las mezclas NA/NP. Con respecto a la entropía, éste es un proceso de ***ruptura de estructura*** en donde los agregados moleculares promovidos por una fuerte interacción dipolo/clip010 ***se rompen*** en el mezclado.

Considere mejor la mezcla de dos especies polares no asociativas, una es un donador de hidrógeno y la otra es un receptor de hidrógeno (p. ej., cloroformo/acetona, figura 10.5*c*). Energéticamente, el resultado neto del proceso de mezclado es determinado principalmente por la energía asociada con la formación de un complejo de solvatación, como se discutió anteriormente con respecto a H^E en el proceso de solvatación de mezclas NA/NA. Este es un proceso de ***formación de estructura,*** en donde los agregados moleculares promovidosseforman por una fuerte interacción cuasiquímica en el mezclado.

La ruptura de estructura implica una contribución positiva a S^E(AS $> \Delta S^{id}$), mientras que la formación de estructura, una contribución negativa a $S^E(\Delta S < \Delta S^{id})$. Cuando se usan en conjunción con argumentos de tamaño/forma, estas simples nociones ayudan a explicar los signos para S^E que se observan. Como un ejemplo, consideremos de nuevo las mezclas líquidas binarias de las clases explicadas en la sección 10.11.

[19] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, op. *cit.*, sección 7.4.

S^E de mezclas *NP/NP*

En ausencia de efectos significativos de tamaño/forma, S^E es usualmente positivo, debido a la debilidad relativa de las atracciones intermoleculares entre no semejantes y semejantes. Así, la ruptura de estructura en el mezclado es un efecto más fuerte que la formación de estructura. Sin embargo, las contribuciones de la entalpía a G^E dominan con frecuencia, y se obtiene el comportamiento de la Región 1. Para mezclas de especies de tamaño significativamente diferente (p. ej., n-hexanoln-hexadecano), las contribuciones positivas de tamaño/forma pueden reforzar los efectos estructurales, produciendo valores de S^E suficientemente grandes para que domine la entropía; entonces G^E es negativa y se observa el comportamiento de la Región VI.

S^E de mezclas *NA/NP*

Como ya lo anotamos, el proceso de mezclado comprende aquí principalmente la ruptura de estructura (contribuciones positivas a S^E). Los efectos de tamaño/forma pueden tener una influencia en aumento para producir una S^E sustancialmente positiva. Sin embargo, con frecuencia H^E es también grande, y la entalpía domina usualmente (Región 1).

S^E de mezclas *AS/NP*

El mezclado promueve nominalmente una interrupción de la ***ruptura*** de estructura de los complejos con enlaces de hidrógeno de las especies asociativas. No obstante, la persistencia de estos complejos en la solución, aun a diluciones elevadas, puede reducir grandemente esta contribución positiva a S^E, originando valores negativos de S^E en gran parte dentro del rango de composición. Este efecto se observa para mezcla de asociadores fuertes (p. ej., alcoholes y ácidos carboxílicos) con hidrocarburos. Un ejemplo es el sistema etanol/n-heptano de la figura 10.5d, la cual muestra el comportamiento de la Región II.

S^E de mezclas *NA/NA* de solvatación

Como se anotó en una explicación anterior, ésta es una situación predominantemente de ***formación*** de estructura, y S^E es negativo. No obstante, H^E también es negativo (y grande), de donde usualmente la entalpía domina, haciendo que G^E sea negativo (Región IV).

S^E de mezclas *AS/NA* y *AS/AS*

Las complejidades explicadas con respecto a H^E también se aplican a S^E; los efectos de ruptura de estructura y de formación de estructura compiten para proporcionar una variedad de combinaciones de signos y un intervalo de magnitudes para S^E.

PROBLEMAS

11.1. Las ecuaciones análogas a las ecuaciones (10.15) y (10.16) se aplican para las propiedades en exceso. Dado que $\ln \gamma_i$ es una propiedad parcial con respecto a G^E/RT, estas ecuaciones análogas se pueden escribir para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ en un sistema binario.

a) Escriba estas ecuaciones y aphquelas a la ecuación (11.13) para demostrar que también se obtienen las ecuaciones (ll. 14) y (ll. 15).

b) El procedimiento alternativo es la aplicación de la ecuación (10.94). Procediendo del modo que nos llevó a las ecuaciones (ll .8), demuestre que las ecuaciones (11.14) y (11.15) se reproducen nuevamente.

11.2. El siguiente es un conjunto de datos de EVL para el sistema metanol(1)/agua(2) a 333.15 K (sacados de K. Kurihara, ***et al., J. Chem. Eng. Data,*** vol. 40, pp. 679-684, 1995):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
19.953	0.0000	0.0000	60.614	0.5282	0.8085
39.223	0.1686	0.5714	63.998	0.6044	0.8383
42.984	0.2167	0.6268	67.924	0.6804	0.8733
48.852	0.3039	0.6943	70.229	0.7255	0.8922
52.784	0.3681	0.7345	72.832	0.7776	0.9141
56.652	0.4461	0.7742	84.562	1.0000	1.0000

a) Fundamentando los cálculos en la ecuación (1 1.1), encuentre valores de los parámetros para la ecuación de Margules que proporcionen el mejor ajuste de G^E/RT a los datos, y prepare un diagrama ***Pxy*** en el que se comparen los puntos experimentales con las curvas determinadas a partir de la correlación.

b) Repita a) para la ecuación de van Laar.

c) Repita a) para la ecuación de Wilson.

d) Utilizando el método de Barker, encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules que proporcionen el mejor ajuste de los datos de P-x_1. Prepare un diagrama que muestre los residuales ***SP*** y δy_1 en la gráfica contra x_1.

e) Repita ***d)*** para la ecuación de van Laar.

f) Repita ***d)*** para la ecuación de Wilson.

11.3. El siguiente es un conjunto de datos de EVL para el sistema acetona(1)/metanol(2) a 55°C (sacado de D. C. Freshwater y K. A. Pike, ***J. Chem. Eng. Data,*** vol. 12, pp. 179-183, 1967):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
68.728	0.0000	0.0000	97.646	0.5052	0.5644
72.278	0.0287	0.0647	98.462	0.5432	0.6174
75.279	0.0570	0.1295	99.811	0.6332	0.6772
77.524	0.0858	0.1848	99.950	0.6605	0.6926
78.951	0.1046	0.2190	100.278	0.6945	0.7124
82.528	0.1452	0.2694	100.467	0.7327	0.7383
86.762	0.2173	0.3633	100.999	0.7752	0.7729
90.088	0.2787	0.4184	101.059	0.7922	0.7876
93.206	0.3579	0.4779	99.877	0.9080	0.8959
95.017	0.4050	0.5135	99.799	0.9448	0.9336
96.365	0.4480	0.5512	96.885	1.0000	1.0000

a) Con base en la ecuación (11.1) haga los cálculos para encontrar valores de los parámetros para la ecuación de Margules que den el mejor ajuste de G^E/RT a los datos, y prepare un diagrama ***Pxy*** que haga una comparación de los puntos experimentales con las curvas determinadas a partir de esa correlación.

b) Repita *a*) para la ecuación de van Laar.

c) Repita *a*) para la ecuación de Wilson.

d) Usando el método de Barker, encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules que den el mejor ajuste de los datos P-x_1. Prepare un diagrama en el que se muestren los residuales δP y δy_1 en la gráfica contra x_1.

e) Repita d) para la ecuación de van Laar.

f) Repita d) para la ecuación de Wilson.

11.4. El siguiente es un conjunto de datos de coeficientes de actividad para un sistema líquido binario tal como se determina a partir de los datos de EVL:

x_1	γ_1	γ_2	x_1	γ_1	γ_2
0.0523	1.202	1.002	0.5637	1.120	1.102
0.1299	1.307	1.004	0.6469	1.076	1.170
0.2233	1.295	‘1.006	0.7832	1.032	1.298
0.2764	1.228	1.024	0.8576	1.016	1.393
0.3482	1.234	1.022	0.9388	1.001	1.600
0.4187	1.180	1.049	9.9813	1.003	1.404
0.5001	1.129	1.092			

La inspección de estos valores experimentales sugiere que presentan ruido, pero la cuestión es saber si son ***consistentes*** y, por consiguiente, posiblemente que en promedio sean correctos.

a) Encuentre valores experimentales para G^E/RT y trace una gráfica de ellos junto con los valores experimentales de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ en una sola gráfica.

b) Desarrolle una correlación válida para la dependencia con respecto a la composición de G^E/RT y muestre líneas en la gráfica de la parte *a*) que representen esta correlación para las tres cantidades grafícadas ahí.

c) Aplique la prueba de consistencia descrita en el ejemplo 11.1 a estos datos, y llegue a una conclusión con respecto a esta prueba.

11.5. Los datos de EVL para el metilter-butil éter(1)/diclorometano(2) a 308.15 K (tomado de F! A. Mato, C. Berro y A. Péneloux, *J. Chem. Eng. Data,* vol. 36, pp. 259-262, 1991) son como sigue:

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
85.265	0.0000	0.0000	59.651	0.5036	0.3686
83.402	0.0330	0.0141	56.833	0.5749	0.4564
82.202	0.0579	0.0253	53.689	0.6736	0.5882
80.481	0.0924	0.0416	51.620	0.7676	0.7176
76.719	0.1665	0.0804	50.455	0.8476	0.8238
72.422	0.2482	0.1314	49.926	0.9093	0.9002
68.005	0.3322	0.1975	49.720	0.9529	0.9502
65.096	0.3880	0.2457	49.624	1.0000	1.0000

Los datos están bien correlacionados por la ecuación de Margules de tres parámetros [una extensión de la ecuación (11.7)]:

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - Cx_1x_2)x_1x_2$$

En esta ecuación están implicadas las expresiones

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12} - C)x_1 + 3Cx_1^2]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21} - C)x_2 + 3Cx_2^2]$$

a) Base sus cálculos en la ecuación (ll. 1) y encuentre los valores de los parámetros A_{12}, A_{21} y C que den el mejor ajuste a los datos de G^E/RT.

b) Prepare una gráfica de $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y G^E/x_1x_2RT contra x_1 demostrando la correlación y los valores experimentales.

c) Prepare un diagrama *Pxy* (ver figura 11.10) en donde se comparen los datos experimentales con la correlación determinada en *a*) .

d) Prepare un diagrama de la prueba de consistencia como el de la figura 11.12.

e) Usando el método de Barker, encuentre los valores para los parámetros A_{12}, A_{21} y C que den el mejor ajuste de los datos de P-x_1. Prepare un diagrama que muestre los residuales δP y δy_1 en la gráfica contra x_1.

11.6. A continuación están los datos de EVL para el sistema acetonitrilo(1)/benceno(2) a 45°C (tomado de 1. Brown y F! Smith, *Austral J. Chem.*, vol. 8, p. 62, 1955):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
29.819	0.0000	0.0000	36.978	0.5458	0.5098
31.957	0.0455	0.1056	36.778	0.5946	0.5375
33.553	0.0940	0.1818	35.792	0.7206	0.6157
35.285	0.1829	0.2783	34.372	0.8145	0.6913
36.457	0.2909	0.3607	32.331	0.8972	0.7869
36.996	0.3980	0.4274	30.038	0.9573	0.8916
37.068	0.5069	0.4885	27.778	1.0000	1.0000

Los datos están bien correlacionados por la ecuación de Margules de tres parámetros (ver el problema ll. 5).

a) Base sus cálculos en la ecuación (ll. 1) y encuentre los valores de los parámetros A_{12}, A_{21} y C que proporcionen el mejor ajuste de G^E/RT a los datos.

b) Prepare una gráfica de $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y G^E/x_1x_2RT contra x_1 que demuestre tanto la correlación como los valores experimentales.

c) Prepare un diagrama *Pxy* (ver la figura 11.10) en el que se comparen los datos experimentales con la correlación determinada en *a*) .

d) Prepare un diagrama de prueba de consistencia como el de la figura ll. 12.

e) Usando el método de Barker, encuentre los valores de los parámetros A_{12}, A_{21} *y* C que den el mejor ajuste de los datos P-x_1. Prepare un diagrama que muestre los residuales δP *y* δy_1 en una gráfica contra x_1.

11.7. Si la ecuación (11.1) es válida para EVL isotérmicos en un sistema binario, demuestre que

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{x_1=0} \geq -P_2^{sat} \qquad \left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{x_1=1} \leq P_1^{sat}$$

11.8. A 25°C y presión atmosférica los volúmenes en exceso de mezclas líquidas binarias de las especies 1 y 2 se dan por la ecuación

$$V^E = x_1x_2(45x_1 + 25x_2)$$

en donde V está en $cm^3\ mol^{-1}$. En estas condiciones, V_1 = 110 y V_2 = 90 $cm^3\ mol^{-1}$. Determine los volúmenes molares parciales $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ en una mezcla que contenga 40 mol % de la especie 1 a las condiciones dadas.

11.9. Los volúmenes en exceso ($cm^3\ mol^{-1}$) para el sistema etanol(l)/metil butil éter(2) a 25" se dan por la ecuación

$$V^E = x_1x_2[-1.026 + 0.220(x_1 - x_2)]$$

Dado que V_1 = 58.63 y V_2 = 118.46 $cm^3\ mol^{-1}$, ¿qué volumen de la mezcla se forma cuando se mezclan 750 cm^3 de la especie pura 1 con 1 500 cm^3 de la especie 2 a 25°C? ¿Cuál podría ser el volumen si se formara una solución ideal?

11.10. Si se mezcla isotérmicamente $LiCl \cdot 2H_2O(s)$ y $H_2O(l)$ a 25°C para formar una solución que contenga 10 moles de agua por cada mol de LiCl, ¿cuál es el efecto calorífico por mol de solución?

11.11. Si una solución líquida de HCl en agua que contiene 1 mol de HCl y 4.5 moles de H_2O, absorbe 1 mol adicional de $HCl(g)$ a temperatura constante de 25°C ¿cuál es el efecto calorífico?

11.12. ¿Cuál es el efecto calorífico cuando 20 kg de $LiCl(s)$ se añaden a 125 kg de una solución acuosa que contiene 10% en peso de LiCl en un proceso isotérmico a 25°C?

11.13. Una masa de 12 kg s^{-1} de $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ junto con 15 kg s^{-1} de agua, ambos a 25°C, se alimentan a un tanque en el que se efectúa la mezcla. La solución que resulta pasa a través de un intercambiador de calor que ajusta su temperatura a 25°C. ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor en el intercambiador?

- Para $Cu(NO_3)_2$, ΔH°_{f298} = -302.9 kJ
- Para $Cu(NO_3)_2\ 6H_2O$, ΔH°_{f298} = -2 110.8 kJ
- El calor de disolución de 1 mol de $Cu(NO_3)_2$ en agua a 25°C es -47.84 kJ, independientemente de ñ para valores de interés aquí.

11.14. Una solución líquida de LiCl en agua a 25°C contiene 1 mol de LiCl y 7 moles de agua. Si se disuelve isotérmicamente 1 mol de $LiCl \cdot 3H_2O$ en esta solución, ¿cuál es el efecto calorífico?

11.15. Se requiere producir una solución acuosa de LiCl mezclando $LiCl \cdot 2H_2O(s)$ con agua. La mezcla ocurre adiabáticamente y sin cambio en la temperatura a 25°C. Determine la fracción mol de LiCl en la solución final.

11.16. Los datos del Bureau of Standards (*J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, supl. 2, 1982) incluyen los siguientes calores de formación para 1 mol de $CaCl_2$ en agua a 25°C:

$CaCl_2$ en 10 moles de H_2O	-862.74 kJ
$CaCl_2$ en 15 moles de H_2O	-867.85 kJ
$CaCl_2$ en 20 moles de H_2O	-870.06 kJ
$CaCl_2$ en 25 moles de H_2O	-871.07 kJ
$CaCl_2$ en 50 moles de H_2O	-872.91 kJ

$CaCl_2$ en 100 moles de H_2O	-873.82 kJ
$CaCl_2$ en 300 moles de H_2O	-874.79 kJ
$CaCl_2$ en 500 moles de H_2O	-875.13 kJ
$CaCl_2$ en 1000 moles de H_2O	-875.54 kJ

A partir de estos datos prepare una gráfica de $\widetilde{\Delta H}$, el calor de disolución a 25°C de $CaCl_2$ en agua, contra $\tilde{n}$, la relación molar de agua a $CaCl_2$.

11.17. Una solución líquida contiene 1 mol de $CaCl_2$ en 25 moles de agua. Utilizando los datos del problema precedente, determine el efecto calorífico cuando se disuelve isotérmicamente 1 mol adicional de $CaCl_2$ en esta solución.

11.18. El $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ sólido y el agua líquida a 25°C se mezclan *adiabáticamente* en un proceso continuo para formar una salmuera de 15% en peso de $CaCl_2$. Usando los datos del problema ll. 16, determine la temperatura de la solución de salmuera formada. El calor específico de una solución acuosa de $CaCl_2$ al 15% y a 25°C es 3.28 kJ kg^{-1} $°C^{-1}$.

11.19. Considere una gráfica de $\widetilde{\Delta H}$, el calor de disolución con base en un mol de soluto (especie 1) contra $\tilde{n}$, los moles de disolvente por mol de soluto, a T y P constantes. En la figura 11.17 hay un ejemplo de una gráfica semejante, excepto que la gráfica considerada tiene una escala lineal con preferencia a una logarítmica a lo largo de las abscisas. Dibuje una tangente a la curva $\widetilde{\Delta H}$ contra ñ que intercepte a la ordenada en el punto I.

a) Pruebe que la pendiente de la tangente a un punto en particular es igual a la entalpía parcial en exceso del disolvente en una solución con la composición representada por ñ; o sea, pruebe que

$$\frac{d\widetilde{\Delta H}}{d\tilde{n}} = \bar{H}_2^E$$

b) Pruebe que la intercepción I es igual a la entalpía parcial en exceso del soluto en la misma solución; o sea, pruebe que

$$I = \bar{H}_1^E$$

11.20. Suponga que ΔH para un sistema en particular, soluto(1)/disolvente(2), se representa por la ecuación

$$\Delta H = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \qquad (A)$$

Relacione el comportamiento de una gráfica de $\widetilde{\Delta H}$ contra ñ, con las características de esta ecuación. Específicamente escriba la ecuación *(A)* en la forma de $\widetilde{\Delta H}(\tilde{n})$ y entonces demuestre que

a) $\lim_{\tilde{n} \to 0} \widetilde{\Delta H} = 0$

b) $\lim_{\tilde{n} \to \infty} \widetilde{\Delta H} = A_{12}$

c) $\lim_{\tilde{n} \to 0} d\widetilde{\Delta H}/d\tilde{n} = A_{21}$

11.21. Si el calor de mezclado a la temperatura t_0 es ΔH_0 y si el calor de mezclado de la misma solución a la temperatura t es AH, demuestre que los dos calores de mezclado están relacionados por

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{t_0}^{t} \Delta C_P dt$$

en donde ΔC_P es el cambio de capacidad calorífica de mezclado, definido por la ecuación (11.29).

11.22. ¿Cuál es el efecto calorífico cuando 150(lb$_m$) de H_2SO_4 se mezclan con 350 (Ib,) de una solución acuosa, que contiene 25% en peso de H_2SO_4, en un proceso isotérmico a 100(°F)?

11.23. Bara una solución acuosa al 50% en peso de H_2SO_4 a 140(°F), ¿cuál es la entalpía en exceso H^E en (Btu)(lb$_m$)$^{-1}$?

11.24. Una masa de 400 (Ib,) de solución al 35% en peso de NaOH, a 130(°F), se mezcla con 175 (lb$_m$) de solución al 10% en peso, a 200(°F).

a) ¿Cuál es el efecto calorífico si la temperatura final es 80(°F)?

b) Si el mezclado es adiabático, ¿cuál es la temperatura final?

11.25. Un evaporador de simple efecto concentra una solución acuosa del 20% en peso de H_2SO_4 al 70%. La velocidad de alimentación es 25 (lb$_m$)(s)$^{-1}$ y la temperatura de alimentación es 80(°F). El evaporador se mantiene a una presión absoluta de 1.5 (psia), presión a la cual el punto de ebullición de la solución de H_2SO_4 al 70% es 2 17(°F). ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor en el evaporador?

11.26. ¿Qué temperatura resulta cuando se disuelve adiabáticamente suficiente NaOH(*s*) a 68(°F) en una solución acuosa al 10% en peso de NaOH, originalmente a 80(°F), para llevar la concentración hasta 35%?

11.27. ¿Cuál es el efecto calorífico cuando suficiente $SO_3(l)$ a 25°C se hace reaccionar con H_2O a 25°C para dar una solución al 50% en peso de H_2SO_4 a 60°C?

11.28. Una masa de 140 (Ib,) de solución, al 15% en peso de H_2SO_4, en agua a 160(°F) se mezcla ala presión atmosférica con 230 (Ib,) de H_2SO_4, al 80% en peso a 100(°F). Durante el proceso, una cantidad de calor de 20 000 (Btu) se transfiere del sistema. Determine la temperatura de la solución producto.

11.29. Un tanque aislado, abierto a la atmósfera, contiene 1 500 (Ib,) de ácido sulfúrico al 40% en peso a 60(°F). Se calienta a 180(°F) por inyección de vapor de agua sobresaturado a 1 (atm), el cual se condensa completamente en el proceso. ¿Cuánto vapor se requiere y cuál es la concentración final de H_2SO_4 en el tanque?

11.30. Se estrangula a 1 (atm) vapor saturado a 40 (psia) y se mezcla adiabáticamente con (y se condensa por) ácido sulfúrico al 45% en peso a 80(°F), en un proceso de flujo que eleva la temperatura del ácido a 160(°F). ¿Cuánto vapor se requiere para cada libra de masa del ácido que entra y cuál es la concentración del ácido caliente?

11.31. Un lote de solución de NaOH, al 40% en peso, en agua a la presión atmosférica y 80(°F) se calienta en un tanque aislado por inyección de vapor de agua vivo que sale de una válvula de una línea que contiene vapor saturado a 35 (psia). El proceso se

detiene cuando la solución de NaOH alcanza una concentración de 38% en peso. ¿A qué temperatura ocurre esto?

11.32. Para una solución acuosa al 35% en peso de H_2SO_4 a 100(°F), ¿cuál es el calor de mezclado ΔH en $(Btu)(lb_m)^{-1}$?

11.33. Si H_2SO_4 líquido puro a 80(°F) se añade adiabáticamente a agua líquida pura a 80(°F) para formar una solución al 40% en peso, ¿cuál es la temperatura final de la solución?

11.34. Una solución líquida que contiene 2 (lb mol) de H_2SO_4 y 15 (lb mol) de H_2O a 100(°F) absorbe 1 (lb mol) de $SO_3(g)$, también a 100(°F), formando una solución más concentrada de ácido sulfúrico. Si el proceso ocurre isotérmicamente, determine el calor transferido.

11.35. Determine el calor de mezclado ΔH de ácido sulfúrico en aguay las entalpías parciales específicas de H_2SO_4 y H_2O para una solución que contenga 65% en peso de H_2SO_4 a 77(°F).

11.36. Se propone enfriar una corriente de solución al 75% en peso de ácido sulfúrico a 140(°F) diluyéndolo con agua enfriada a 40(°F). Determine la cantidad de agua que se debe agregar a 1 (Ib,) de ácido al 75% antes de que ocurra realmente el enfriamiento por abajo de 140(°F).

11.37. Los líquidos siguientes, todos ellos a la presión atmosférica y 120(°F), se mezclan: 25 (Ib,) de agua pura, 40 (Ib,) de ácido sulfúrico puro y 75 (lb_m) de ácido sulfúrico al 25% en peso.

a) ¿Cuánto calor se libera si el mezclado es isotérmico a 120(°F)?

b) El proceso de mezclado se lleva a cabo en dos etapas: primero, se mezclan el ácido sulfúrico puro y la solución al 25%, y se extrae el calor total de la parte a); segundo, se añade adiabáticamente el agua pura. ¿Cuál es la temperatura de la solución intermedia formada en la primera etapa?

11.38. Una gran cantidad de solución acuosa muy diluida de NaOH se neutraliza por adición de la cantidad estequiométrica de una solución acuosa de HCl al 10% mol. Estime el efecto calorífico por mol de NaOH neutralizado si el tanque se mantiene a 25°C y 1 (atm) y la reacción de neutralización se lleva a cabo hasta que sea completa. Datos:

- Para NaCl, $\lim_{\tilde{n}\to\infty} \widetilde{\Delta H} = 3.88$ kJ mol^{-1}
- Para NaOH, $\lim_{\tilde{n}\to\infty} \widetilde{\Delta H} = -44.50$ kJ mol^{-1}

11.39. Una gran cantidad de solución acuosa muy diluida de HCl se neutraliza por adición de la cantidad estequiométrica de solución acuosa de NaOH al 10% mol. Estime el efecto calorífico por mol de HCl neutralizado si el tanque se mantiene a 25°C y 1 (atm) y la reacción de neutralización se lleva a cabo hasta que sea completa.

- Para NaCl, $\lim_{\tilde{n}\to\infty} \widetilde{\Delta H} = 3.88$ kJ mol^{-1}

11.40. El calor de mezclado (o calor de disolución) es *negativo* para los sistemas representados en las figuras 11.17, 11.20 y 11.22. Ofrezca una explicación molecular de *por qué* sucede esto.

11.41. Enlistados abajo están los datos de entalpía en exceso a 25°C para dos series de mezclas líquidas binarias equimolares. Explique por qué la mezcla que contiene benceno es el "más alejado" en cada serie.

Serie	Mezcla	H^E/J mol^{-1}
A	CH_2Cl_2 / benceno	-18
	/ ciclohexano	1 188
	/ n-hexano	1311
B	acetona / benceno	144
	/ ciclohexano	1574
	/ n-hexano	1555

CAPÍTULO 12

EVL A PRESIONES BAJAS Y MODERADAS

Varios procesos industriales importantes, por ejemplo, destilación, absorción y extracción, ponen en contacto a dos fases entre las que, cuando no están en equilibrio, se efectúa una transferencia de masa. La velocidad de transferencia de cada especie depende de la separación del sistema respecto al equilibrio. El tratamiento cuantitativo de la velocidad de transferencia de masa requiere el conocimiento de los estados de equilibrio (*T*, *P* y composición) del sistema.

En la mayor parte de los procesos industriales, las fases que coexisten son vapor y líquido, aunque también se han encontrado sistemas líquido/líquido, vapor/sólido y líquido/sólido. En este capítulo se presenta una explicación cualitativa general del comportamiento de la fase vapor/líquido (sección 12.3) y se describen los cálculos de temperaturas, presiones y composiciones de las fases para sistemas en equilibrio vapor/líquido a un rango de presión baja a moderada (sección 12.4).[1] Además, se dan exposiciones comprensibles sobre punto de rocío, punto de burbuja y cálculos de evaporación instantánea *P*, *T*.

12.1 Naturaleza del equilibrio

El equilibrio es una condición estática en la cual no ocurren cambios con respecto al tiempo en las propiedades macroscópicas de un sistema. Esto implica un equilibrio de todos los potenciales que pueden causar algún cambio. En la práctica de la ingeniería, la suposición del equilibrio está justificada cuando lleva a resultados de

[1] Para el EVL a presiones elevadas, vea el capítulo 13.

una exactitud satisfactoria. Por ejemplo, en el rehervidor de una columna de destilación, el equilibrio entre las fases líquida y de vapor se supone comúnmente. Para velocidades finitas de vaporización, esto es una aproximación, pero no introduce ningún error significativo dentro de los cálculos de ingeniería.

Si un sistema que contiene cantidades fijas de especies químicas y que consiste en fases líquida y de vapor, en contacto íntimo, está aislado completamente, entonces con el tiempo no hay ninguna tendencia para que ocurra algún cambio dentro del sistema. La temperatura, la presión y la composición de las fases alcanzan valores fínales en los cuales permanecen fijas. El sistema está en equilibrio. A pesar de ello, a nivel microscópico, las condiciones no son estáticas. Las moléculas que corresponden a una fase en un instante dado no son las mismas moléculas en esa fase un tiempo después. Las moléculas con velocidades suficientemente elevadas, que están cerca del límite entre las fases, superan las fuerzas de la superficie y pasan a la otra fase. A pesar de ello, la velocidad promedio de paso de moléculas es la misma en ambas direcciones y, por consiguiente, no hay transferencia de materia entre las fases.

12.2 Regla de las fases. Teorema de Duhem

La regla de las fases para sistemas que no reaccionan, presentada sin alguna prueba en la sección 2.8, es el resultado de la aplicación de una regla de álgebra. El número de variables en la regla de las fases que se debe especificar arbitrariamente con el objetivo de fijar el estado intensivo de un sistema en equilibrio, llamadas los grados de libertad *F*, es la diferencia entre el número total de variables de la regla de las fases y el número de ecuaciones independientes que se pueden escribir conectando estas variables.

El estado *intensivo* de un sistema *PVT* que contiene N especies químicas y π fases en equilibrio, se caracteriza por la temperatura *T*, la presión *P* y las fracciones mol[2] N − 1 para cada fase. Estas son las variables de la regla de las fases, y su número es 2 + (N − 1)(π). Las masas de las fases no son variables de la regla de las fases porque no tienen influencia en el estado intensivo del sistema.

Las ecuaciones del equilibrio de fases que se pueden escribir conectando las variables de la regla de las fases, se dan mediante las ecuaciones (10.6) o (10.43):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (10.6)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \cdots = \hat{f}_i^\pi \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (10.43)$$

Las ecuaciones (10.6) y (10.43) contienen (π − 1)(N) ecuaciones independientes del equilibrio de fases. Son ecuaciones que conectan las variables de la regla de las fases, porque los potenciales químicos y las fugacidades son funciones de la temperatura, la presión y la composición. La diferencia entre el número de variables de

[2]Sólo N − 1 fracciones mol se requieren porque $\Sigma_i x_i = 1$

la regla de las fases y el número de ecuaciones que las conectan conforma los grados de libertad:

$$F = 2 + (N-1)(\pi) - (\pi - 1)(N)$$

Esto se reduce a la ecuación (2.11) :

$$\boxed{F = 2 - \pi + N} \qquad (2.11)$$

En la sección 2.8 se explican las aplicaciones de la regla de las fases.

El ***teorema de Duhem*** es otra regla, similar a la regla de las fases, pero menos celebrada. Se aplica a sistemas cerrados para los cuales tanto el estado extensivo como el estado intensivo del sistema están fijos. El estado de un sistema tal se dice que está ***determinado completamente*** y se caracteriza no sólo por las $2 + (N-1)\pi$ variables intensivas de la regla de las fases, sino también por las π variables extensivas representadas por las masas (o número de mol) de las fases. Así, el número total de variables es

$$2 + (N-1)\pi + \pi = 2 + N\pi$$

Si el sistema está cerrado y formado a partir de cantidades específicas de las especies químicas presentes, entonces se puede escribir una ecuación del balance de materia para cada una de las especies químicas N. Estas, añadidas a las $(\pi - 1)N$ ecuaciones de equilibrio de fases, proporcionan un número total de ecuaciones independientes iguales a

$$(\pi - 1)N + N = \pi N$$

Por consiguiente, la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones es

$$2 + N\pi - \pi N = 2$$

Sobre la base de este resultado, el teorema de Duhem se define como sigue:

> ***Para cualquier sistema cerrado formado inicialmente por masas dadas de especies químicas prescritas, el estado de equilibrio está determinado completamente cuando cualesquiera dos variables independientes se han fijado.***

Las dos variables independientes sujetas a especificación en general pueden ser intensivas o extensivas. Sin embargo, el número de variables ***intensivas independientes*** está dado por la regla de las fases. Así, cuando $F = 1$, al menos una de las dos variables debe ser extensiva, y cuando $F = 0$, ambas deben ser extensivas.

12.3 EVL: Comportamiento cualitativo

El equilibrio vapor/líquido (EVL) se refiere a los sistemas en los cuales una sola fase líquida está en equilibrio con su vapor. Esta explicación cualitativa sólo se

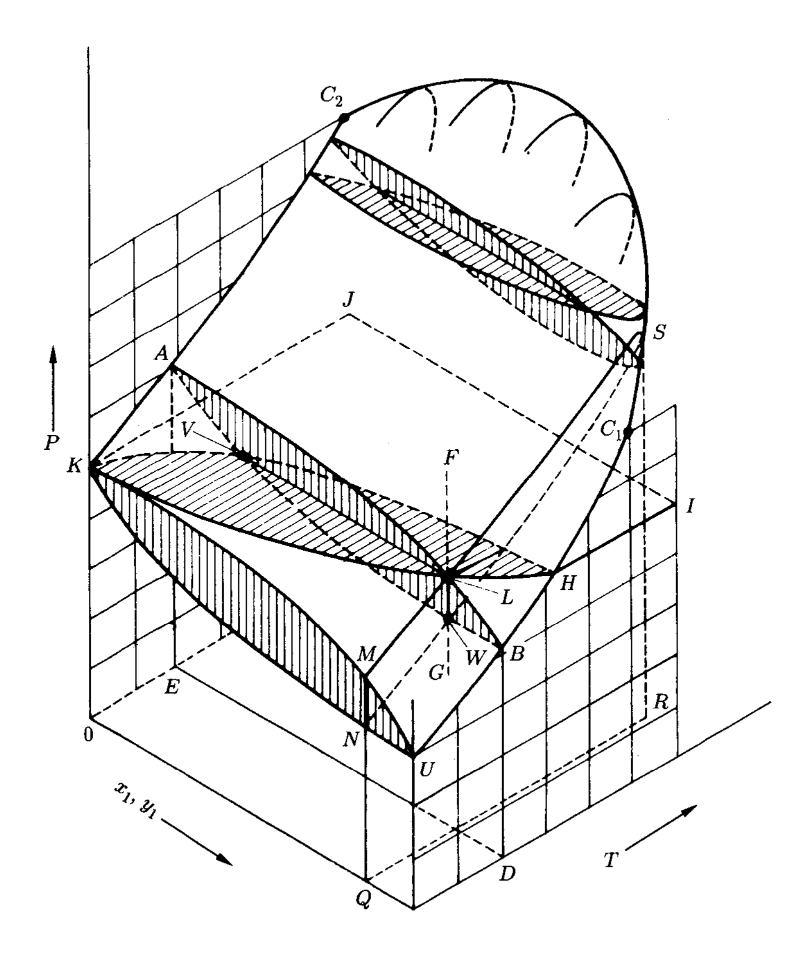


Figura 12.1: Diagrama *PTxy* para un equilibrio vapor/líquido.

limita a la consideración de sistemas que comprenden dos especies químicas, porque los sistemas de mayor complejidad no se pueden representar gráficamente en forma adecuada.

Cuando N = 2, la regla de las fases se convierte en $F = 4 - \pi$. Debido a que debe haber al menos una fase (π = 1), el número máximo de variables de la regla de las fases que debe ser especificado para fijar el estado intensivo del sistema es tres: digamos *P*, *T* y una fracción mol (o masa). Por consiguiente, todos los estados de equilibrio del sistema pueden ser representados en un espacio tridimensional de composición *P-T*. Dentro de este espacio, los estados depares de fases coexistiendo en equilibrio ($F = 4 - 2 = 2$) definen superficies. En la figura 12.1 se presenta un diagrama tridimensional esquemático que ilustra estas superficies para el EVL.

Esta figura muestra esquemáticamente las superficies de composición, ***P-T*** que representan los estados de equilibrio de vapor saturado y líquido saturado Para un sistema binario. La superficie inferior se refiere a los estados de vapor

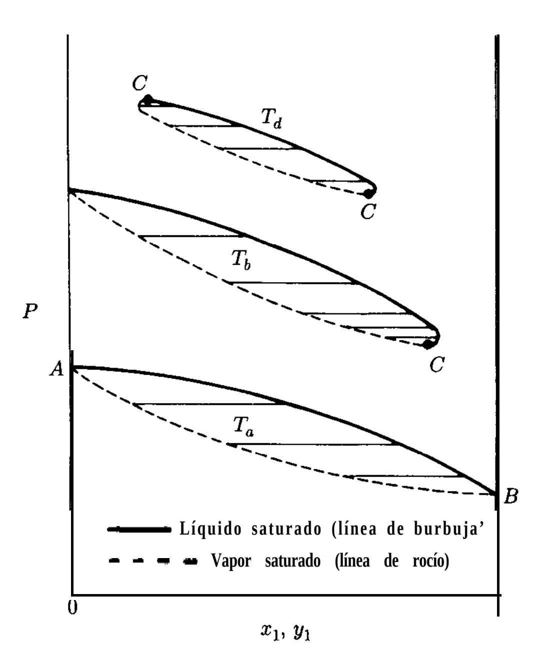


Figura 12.2: Diagrama ***Pxy*** para tres temperaturas.

saturado, superficie P-T-y_1. La superficie superior representa los estados de líquido saturado, superficie P-T-x_1. Estas superficies se intersectan a lo largo de las líneas $UBHC_1$ y KAC_2, que representan las curvas de presión de vapor contra T para las especies puras 1 y 2. Además, las superficies inferior y superior forman una superficie redondeada continua a través de la parte superior del diagrama entre C_1 y C_2, los puntos críticos de las especies puras 1 y 2; los puntos críticos de las diversas mezclas de las dos especies quedan a lo largo de la línea sobre el borde redondeado de la superficie que se encuentra entre C_1 y C_2. Este lugar crítico se define por los puntos a los cuales las fases líquida y de vapor en equilibrio se hacen idénticas. Más tarde se da una explicación de la región crítica.

La región que queda arriba de la superficie superior de la figura 12.1 es la región del líquido subenfriado, mientras que la que queda abajo de la superficie inferior es la región del vapor sobrecalentado. El espacio interior entre las dos superficies es la región de coexistencia de ambas fases líquida y de vapor. Si se empieza con un líquido en F y se reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical ***FG***, aparece la primera burbuja de vapor en el punto ***L***, el cual queda sobre la superficie superior. ***Así, L es*** un ***punto de burbuja*** y la superficie superior es la superficie del punto de burbuja. El estado de la burbuja de vapor en equilibrio con el líquido en ***L*** se debe representar mediante un punto sobre la superficie inferior a la temperatura y presión de ***L.*** Este punto está indicado por la letra ***V.*** La línea ***VL*** es un ejemplo de una ***línea de vinculación,*** la cual conecta los puntos que representan las fases en equilibrio.

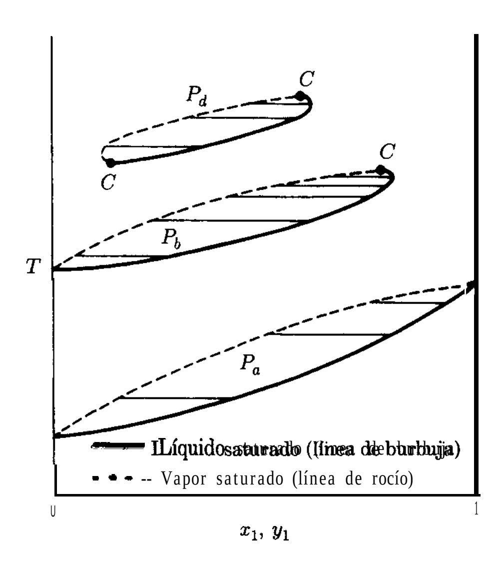


Figura 12.3: Diagrama *Txy* para tres presiones.

A medida que la presión se reduce posteriormente a lo largo de la línea *FG*, más y más líquido se vaporiza hasta que en W el proceso es completo. Así *W* queda sobre la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado que contiene la composición de la mezcla. Dado que *W* es el punto al cual las últimas gotas de líquido (rocío) desaparecen, es un ***punto de*** rodo, y la superficie inferior es la superficie del punto de rocío. La reducción continuada de la presión sólo lleva a la región de vapor sobrecalentado.

Debido a la complejidad de la figura 12.1, las características detalladas del EVL binario a menudo se ilustran mediante gráficas de dos dimensiones que exhiben lo que se puede observar en varios planos que cortan el diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes de coordenadas, se ilustran en la figura 12.1. Así, un plano vertical perpendicular al eje de la temperatura está delineado como *ALBDEA*. Las líneas en este plano representan un diagrama de fase P-x_1-y_1 a *T* constante, del cual ya hemos visto varios ejemplos en las figuras 11.6, 11.8 y 11.10. Si las líneas clevarios de esos planos se proyectan sobre un solo plano paralelo, se obtiene un diagrama semejante a la figura 12.2 que muestra gráficas P-x_1-y_1 para tres diferentes temperaturas. Aquella para T_a representa la sección de la figura 12.1 indicada por *ALBDEA*. Las líneas horizontales son líneas de vinculación que conectan las composiciones de las fases en equilibrio. La temperatura T_b queda entre las temperaturas críticas de dos especies puras identificadas por C_1 y C_2 en la figura 12.1, y la temperatura T_d se encuentra por arriba de ambas temperaturas críticas. Las curvas para estas dos temperaturas, por consiguiente, no se extienden del todo a través del diagrama. Sin embargo, la primera pasa a través de un punto crítico de la mezcla y la segunda a través de dos de esos puntos. Los tres puntos críticos están indicados por la letra C. Cada uno es un punto tangente en el cual una línea horizontal toca la curva. Esto se debe a que todas las líneas de vinculación que conectan fases en equilibrio son horizon-

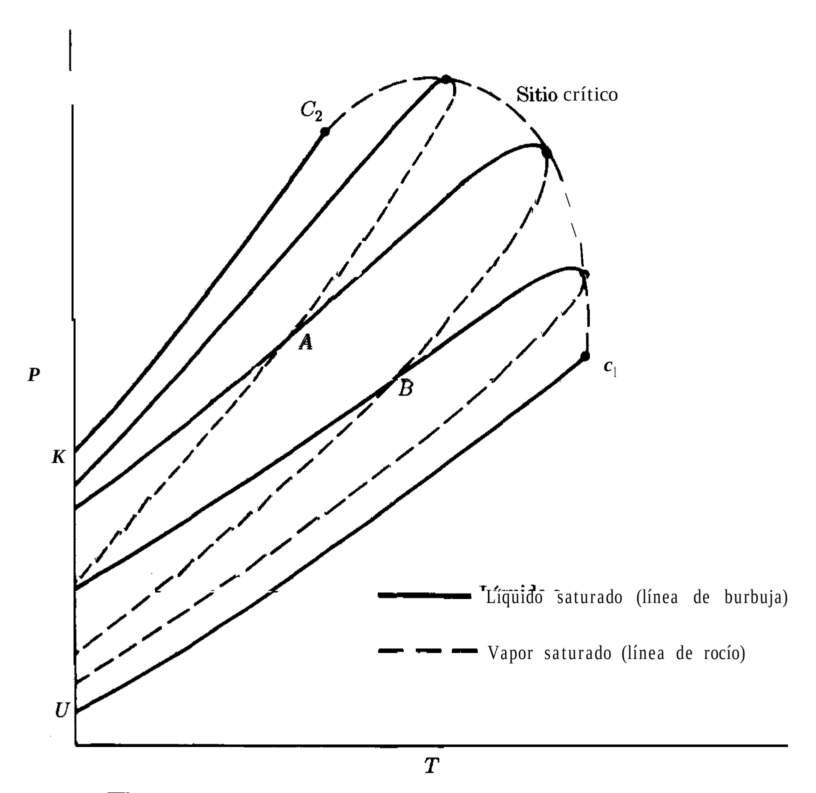


Figura 12.4: Diagrama ***PT*** para varias composiciones.

tales, y la línea de vinculación que conecta fases *idénticas* (la definición de un punto crítico) debe, por consiguiente, ser la última que corte el diagrama.

Un plano horizontal que pasa a través de la figura 12.1 perpendicular al eje de las ***P*** es identificado por *HIJKLH*. Vistas desde arriba, las líneas sobre este plano representan un diagrama T-x_1-y_1. Cuando las líneas para varias presiones se proyectan sobre un plano paralelo, el diagrama resultante aparece como en la figura 12.3. Esta figura es análoga a la de la figura 12.2, excepto que representa Valores para tres presiones constantes, P_a, P_b y P_d.

Es posible representar en una gráfica la fracción mol de vapor y_1 contra la fracción mol líquida x_1 para las condiciones de temperatura constante de la figura 12.2 o para las condiciones de presión constante de la figura 12.3. Ejemplos de esos diagramas de x_1-y_1 se muestran después.

El tercer plano identificado en la figura 12.1 es el vertical perpendicular al eje de la composición e indicado por ***MNQRSLM.*** Cuando se proyecta sobre un plano paralelo, las líneas de los diversos planos presentan un diagrama como el que se muestra en la figura 12.4. Este es el diagrama ***P-T;*** las líneas UC_1 y KC_2 son curvas de presión de vapor para las especies puras, identificadas por las mismas letras que en la figura 12.1. Cada rizo interior representa el comportamiento ***P-T*** del líquido saturado y del vapor saturado para una ***mezcla de composición fija***; **los** diferentes rizos son para composiciones diferentes. Claramente, la relación ***P-T***

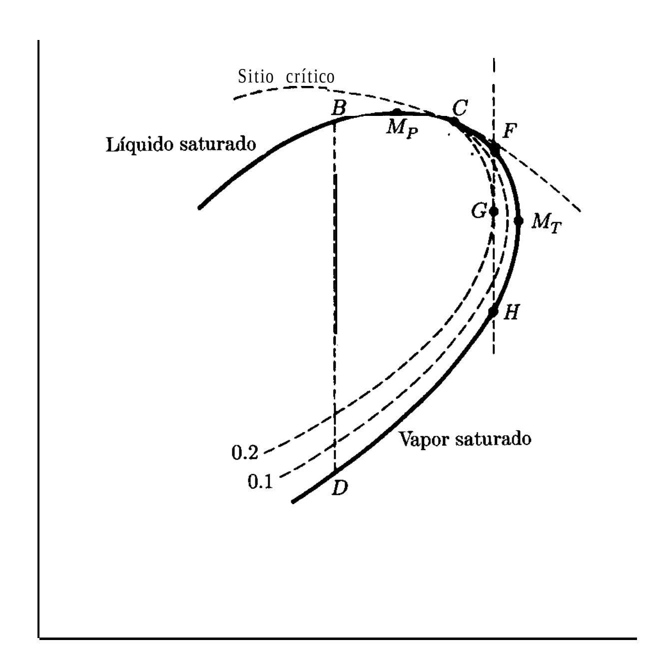


Figura 12.5: Porción de un diagrama ***PT*** en la región crítica.

para un líquido saturado es diferente de la de un vapor saturado de la misma composición. Esto contrasta con el comportamiento de una especie pura, para la cual coinciden las líneas de burbuja y de rocío. En los puntos ***A y B*** de la figura 12.4 se intersectan las líneas de líquido y vapor saturados. En esos puntos, un líquido saturado de una composición y un vapor saturado de otra composición tienen las mismas ***T*** y ***P*** y, por consiguiente, las dos fases están en equilibrio. Las líneas de vinculación que conectan los puntos coincidentes en ***A*** y ***B*** son perpendiculares al plano ***P-T,*** como se ilustra por la línea de vinculación, ***VL,*** en la figura 12.1.

El punto crítico de una mezcla binaria ocurre en donde el extremo de un rizo en la figura 12.4 es tangente a la curva de envoltura. Dicho de otra forma, la curva de envoltura es el sitio crítico. Lo anterior se puede verificar considerando dos rizos cercanamente adyacentes y observando lo que sucede en el punto de intersección a medida que su separación se hace infinitesimal. En la figura 12.4 se ilustra que la ubicación del punto crítico en el extremo del rizo varía de una composición a otra. Para una especie pura, el punto crítico es la temperatura más elevada y la presión mayor a las cuales pueden coexistir las fases de vapor y de líquido, pero esto generalmente no sucede para una mezcla. Por lo tanto, bajo ciertas condiciones, y como consecuencia de una ***reducción*** de la presión, puede ocurrir un proceso de condensación.

Considere la sección ampliada del extremo de un solo rizo ***P-T,*** mostrado en la figura 12.5. El punto crítico está en C. Los puntos de presión máxima y de tempe-

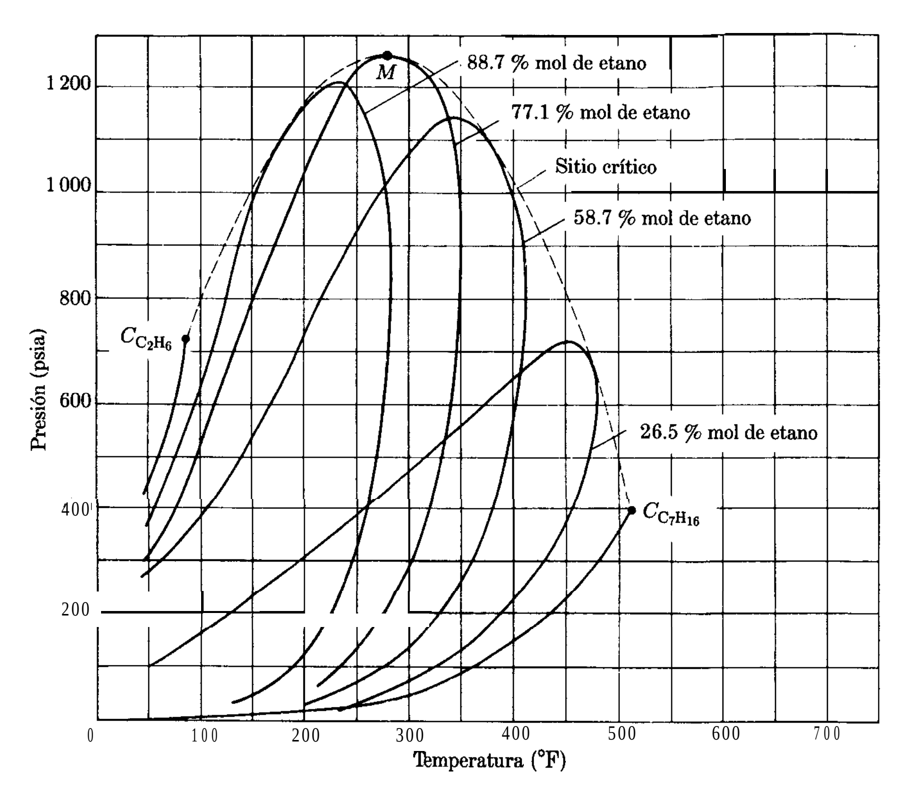


Figura 12.6: Diagrama *PT* para etanoln-heptano. (Reproducido con permiso de F. H. Barr-David, *AIChE J., vol. 2,* pp. 426-427, 1956.)

ratura máxima se identifican como M_P y M_T. Las curvas punteadas de la figura 12.5 indican la fracción, del sistema general, que es líquida en una mezcla de dos fases de líquido y vapor. A la izquierda del punto crítico C, una reducción en la presión a lo largo de una línea, por ejemplo la BD, se acompaña, como era de esperarse, por una vaporización de líquido que va del punto de burbuja al punto de rocío. Sin embargo, si la condición original corresponde al punto *F*, esto es, un estado de ***vapor*** saturado, ocurre la licuefacción debido a que la presión se reduce y se alcanza un máximo en G, después de lo cual tiene lugar la vaporización hasta alcanzar el punto de rocío en ***H.*** Este fenómeno se llama ***condensación retrógrada y*** es de importancia considerable en la operación de ciertos pozos profundos de gas natural en donde la presión y la temperatura en la formación subterránea son aproximadamente las condiciones representadas por el punto *F*. Si se mantiene la presión en la boca del pozo a un valor cerca del punto G, se obtiene una licuefacción considerable de la corriente del producto junto con una separación parcial de las especies más pesadas de la mezcla. Dentro de la formación subterránea misma, la presión tiende a caer a medida que se agota el suministro de gas. Si no se evita, esto lleva a la formación de una fase líquida y una reducción consiguiente en la producción del pozo. Por ello la represurización es una práctica común, es decir, el

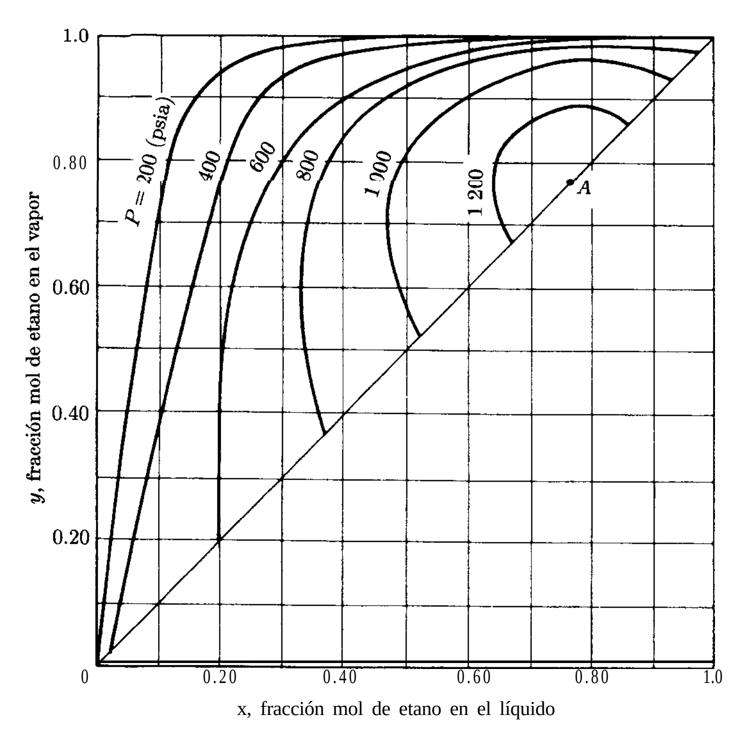


Figura 12.7: Diagrama xy para etano/n-heptano. (Reproducido con permiso de F. H. Barr-David, *AIChE J.*, vol. 2, pp. 426-427, 1956.)

gas empobrecido (o sea el gas del cual se han eliminado las especies más pesadas) se regresa a la reserva subterránea para mantener una presión elevada.

En la figura 12.6 se presenta un diagrama P-T para el sistema etano(l)/heptano(2), y en la figura 12.7 aparece un diagrama y_1-x_1 para varias presiones en el mismo sistema. De acuerdo con la convención, se grafican, como y_1 y x_1, las fracciones mol de las especies más volátiles en la mezcla. Las concentraciones máximas y mínimas de las especies más volátiles, obtenibles por destilación a una presión dada, se indican por los puntos de intersección, de la curva y_1-x_1 apropiada, con la diagonal, pues, en estos puntos, el vapor y el líquido tienen la misma composición. Estos son, de hecho, los puntos críticos de la mezcla, a menos que $y_1 = x_1 = 0$ o que $y_1 = x_1 = 1$. El punto A de la figura 12.7 representa la composición de las fases de vapor y líquido a la presión máxima a la cual las fases pueden coexistir en el sistema etanolheptano. La composición es aproximadamente 77 por ciento mol de etano y la presión es aproximadamente 1 263 (psia). El punto correspondiente en la figura 12.6 se identifica como M. Barr-David[3] ha preparado un conjunto completo de diagramas de fase consistentes para este sistema.

El diagrama P-T de la figura 12.6 es el típico para las mezclas de sustancias no polares, tales como los hidrocarburos. Un ejemplo de un diagrama para un

[3] F H Barr-David, *AIChE J.*, vol. 2, p. 426, 1956.

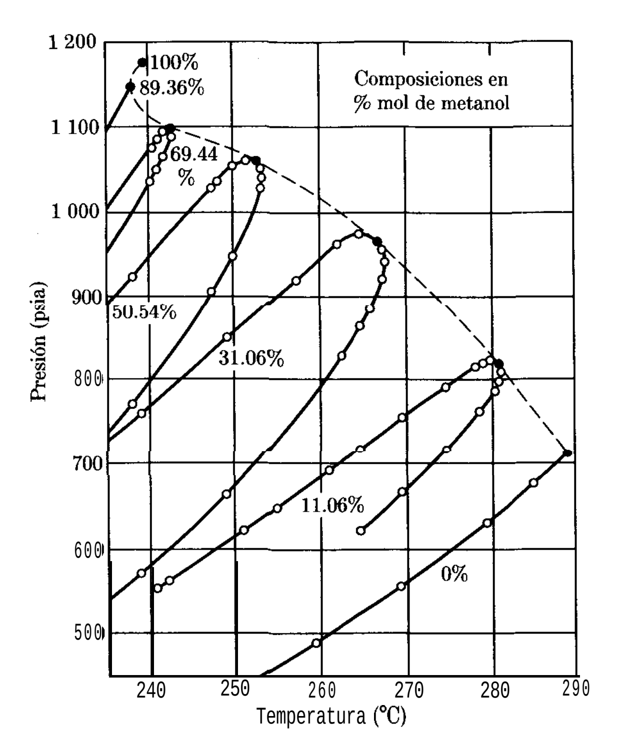


Figura 12.8: Diagrama *PT* para metanol/benceno. (Reproducido de *Chem. Eng. Sci.*, vol. 19, J. M. Skaates y W. B. Kay, "The phase relations of binary systems that form azeotropes", pp. 431-444, copyright 1964, con permiso de Elsevier Science Ltd. Pergamon Imprint, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington OX5 1GB, R.U.)

sistema elevadamente no ideal, metanol(1)/benceno(2) se muestra en la figura 12.8. La naturaleza de las curvas en esta figura sugiere lo difícil que puede ser predecir el comportamiento de fase, particularmente para especies tan disímiles como el metanol y el benceno.

Aunque el EVL en la región crítica es de importancia considerable en las industrias del petróleo y del gas natural, el procesamiento de la mayor parte de las sustancias químicas se lleva a cabo a presiones mucho más bajas. Es raro que los sistemas de interés se conformen al comportamiento de una solución ideal, y el comportamiento de las fases se clasifica convenientemente de acuerdo con el signo y la magnitud de las desviaciones del comportamiento de la solución ideal. Además de los ejemplos que se han mostrado en el capítulo 11 se presentan aquí los datos para cuatro sistemas que representan los tipos comunes de comportamiento.

En la figura 12.9*a* se presentan datos para el sistema tetrahidrofurano(1)/tetracloruro de carbono(2) a 30°C. Aquí, la curva P-x_1, o de punto de burbuja, en un diagrama P-x_1-y_1 queda por abajo de una relación lineal P-x_1 y, por lo tanto, el sistema exhibe desviaciones negativas del comportamiento de una solución ideal. Cuando las desviaciones se hacen suficientemente grandes en relación con la diferencia entre las presiones de vapor de dos especies puras, la curva P_x exhibe un

mínimo, como se ilustra en la figura 12.9*b* para el sistema cloroformo(l)/tetrabidrofurano(2) a 30°C. Esta figura muestra que la curva P-y_1 también tiene un mínimo en el mismo punto. Así, en este punto en donde $x_1 = y_1$, las curvas de punto de rocío y de punto de burbuja son tangentes a la misma línea horizontal. Un líquido en ebullición de esta composición produce un vapor de exactamente la misma composición y el líquido, por consiguiente, no cambia de composición a

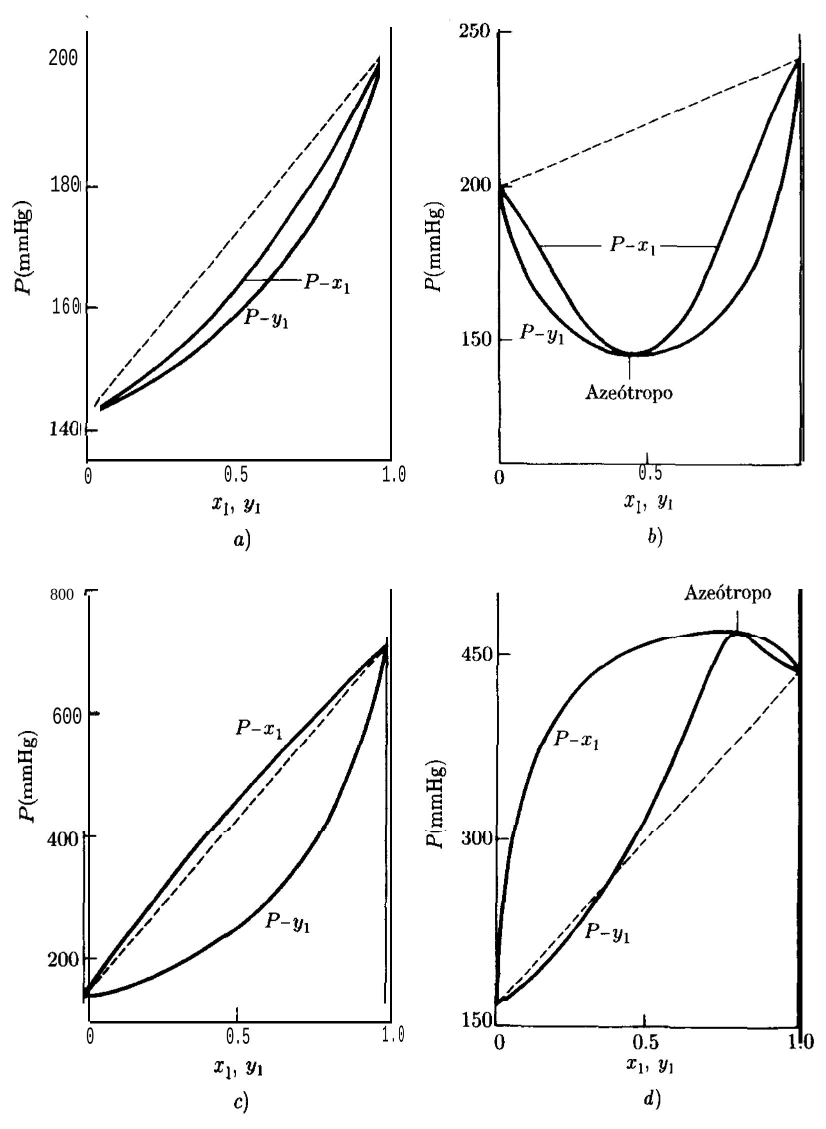


Figura 12.9: Diagramas *Pxy* a *T* constante. *a*) Tetrahidrofurano(1)/tetracloruro de carbono(2) a 30°C; *b*) cloroformo(1)/tetrahidrofurano(2) a 30°C; c) furano(1)/tetracloruro de carbono(2) a 30°C; *d*) etanol(1)/tolueno(2) a 65°C. Líneas punteadas: relación *Px* para soluciones líquidas ideales.

medida que se evapora. No es posible, por destilación, la separación de esa solución a ebullición constante. El término *axeótropo se* utiliza para describir este estado.

Los datos para furano(1)/tetracloruro de earbono(2) a 30°C que se muestran en la figura 12.9*c* proporcionan un ejemplo de un sistema para el cual la curva P-x_1 presenta pequeñas desviaciones positivas de la linealidad. El sistema etanol(l)/tolueno(2) es uno para el cual las desviaciones positivas son lo suficientemente grandes como para llevar a un *máximo* en la curva P-x_1, como se muestra, para 65°C, en la figura 12.9*d*. De la misma manera que un mínimo en la curva P-x_1 representa un azeótropo, lo hace un máximo. Así, hay dos azeótropos, uno a presión mínima y otro a presión máxima. En cualquier caso, las fases de vapor y líquido en el estado azeotrópico son de composición idéntica.

A nivel molecular, las desviaciones negativas apreciables de la idealidad de la solución en la fase líquida reflejan atracciones intermoleculares más enérgicas entre los pares de moléculas diferentes que entre los de moléculas iguales (sección ll .5). Inversamente, las desviaciones positivas apreciables son el resultado de las soluciones en las cuales las fuerzas intermoleculares entre moléculas iguales son más fuertes que entre las diferentes. En este último caso, las fuerzas entre moléculas iguales son tan fuertes como para evitar la miscibilidad completa, y el sistema forma entonces dos fases líquidas separadas para composiciones de rango amplio. Los sistemas de miscibilidad limitada se consideran en el capítulo 14.

Dado que el proceso de destilación se lleva a cabo con mayor frecuencia a presión constante que a temperatura constante, los diagramas de datos t-x_1-y_1, a P constante, son de interés práctico. Los cuatro de esos diagramas, que corresponden a los mostrados en la figura 12.9, se presentan en la figura 12.10 para la presión atmosférica. Note que las curvas de punto de rocío (t-y_1) quedan arriba de las curvas de punto de burbuja (t-x_1). Además, el azeótropo a presión mínima de la figura 12.9*b* aparece como azeótropo a la temperatura máxima (o ebullición máxima) en la figura 12.10*b*. Hay una correspondencia análoga entre las figuras 12.9*d* y 12.10*d*. Los diagramas y_1-x_1 a P constante para los mismos cuatro sistemas se muestran en la figura 12. ll. El punto en el que una curva cruza la línea diagonal del diagrama representa un azeótropo, para un punto tal $y_1 = x_1$.

12.4 Formulación gama/fi de EVL

Para especies i en una mezcla de vapor, la ecuación (10.47) se escribe

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$$

y para especies i en la solución líquida, la ecuación (10.89) se convierte en

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i$$

De acuerdo con la ecuación (10.44) estas dos expresiones deben ser iguales, por lo cual

$$y_i\hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \qquad (i = 1,2, \ldots, N)$$

Los superíndices v y l no se usan aquí debido a la suposición de que $\hat{\phi}_i$ se refiera a la fase vapor y que γ_i y f_i sean las propiedades de la fase líquida. Sustituyendo para f_i en la ecuación (10.41), se obtiene,

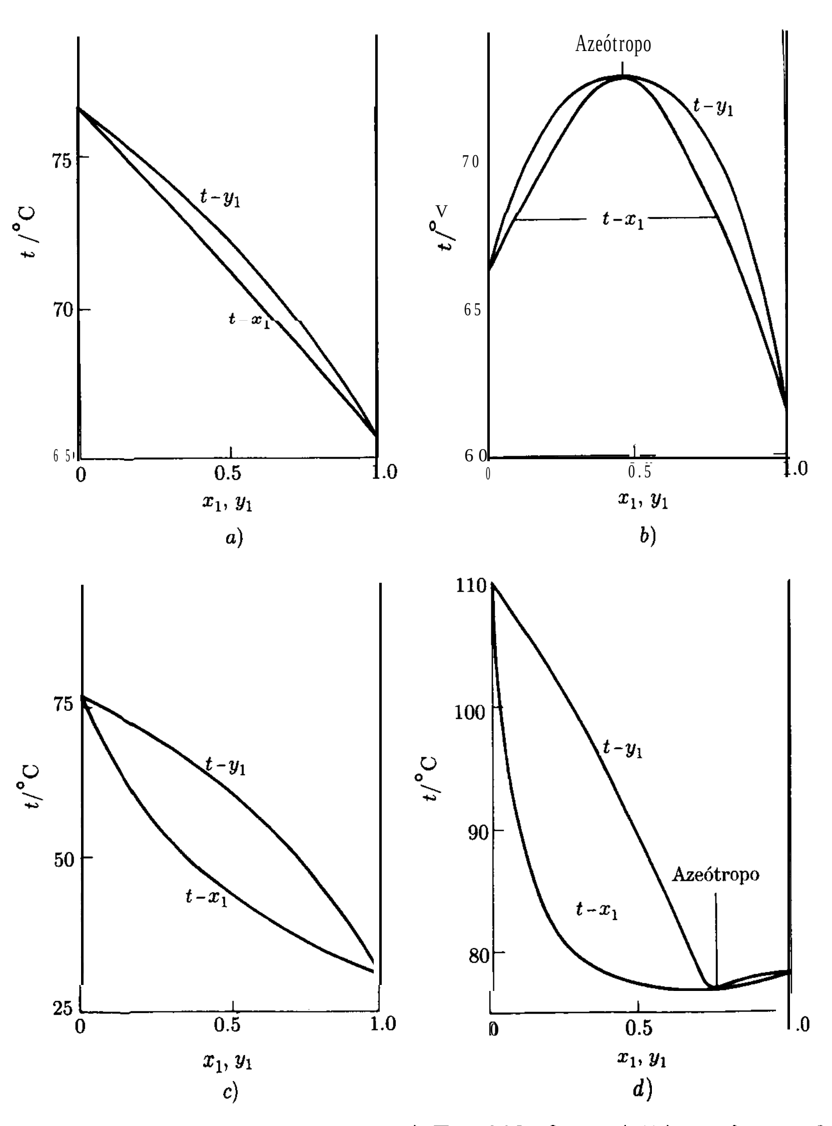


Figura 12.10: Diagramas txy a 1 (atm). *a)* Tetrahidrofurano(1)/tetracloruro de carbono(2); *b)* cloroformo(1)/tetrahidrofurano(2); *c)* furano(1)/tetracloruro de carbono(2); *d)* etanol(1)/tolueno(2).

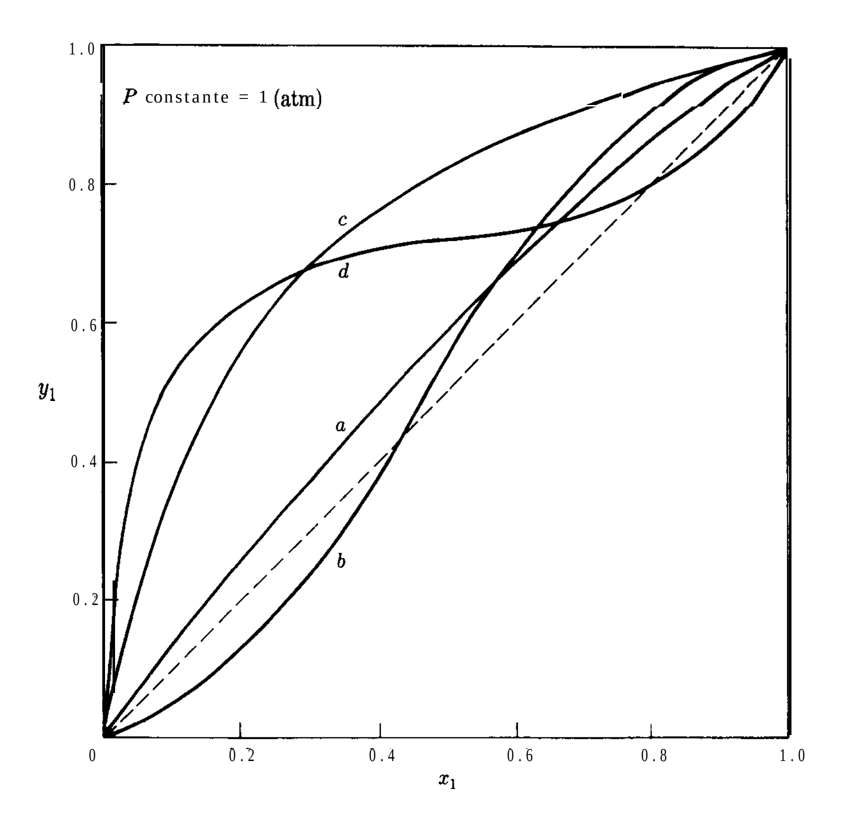


Figura 12.11: Diagramas yx de equilibrio a 1 (atm). a) Tetrahidrofurano(1)/ tetracloruro de carbono(2); b) cloroformo(1)/tetrahidrofurano(2); c) furano(1)/ tetracloruro de carbono(2); d) etanol(1)/tolueno(2).

$$\boxed{y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{12.1}$$

en donde

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \exp\left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{\text{sat}})}{RT}\right]$$

Dado que el factor de Poynting (representado por el exponencial) a presiones de bajas a moderadas difiere de la unidad solamente por pocas milésimas, su omisión introduce un error que resulta despreciable, y esta ecuación se simplifica en

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \tag{12.2}$$

La aplicación sistemática de las ecuaciones (12.1) y (12.2) depende de la disponibilidad de las correlaciones de datos de los cuales se pueden obtener valores para P_i^{sat}, Φ_i y γ_i.

Las presiones de vapor de las especies puras se calculan con frecuencia a partir de ecuaciones que dan P_i^{sat} como funciones de la temperatura. Se emplea más comúnmente la ecuación de Antoine, ecuación (6.55)) la cual se puede rescribir para especies i como

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \tag{12.3}$$

La restricción a presiones relativamente bajas permite el cálculo de los coeficientes de fugacidad en la ecuación (12.2) a partir de su forma más simple de la ecuación virial de estado, la expansión de dos términos en P [ecuación (3.31)]. En este caso, la expresión para $\hat{\phi}_i$, el coeficiente de fugacidad para las especies i en solución, se deriva de la ecuación (10.69):

$$\hat{\phi}_i = \exp \frac{P}{RT}\left[B_{ii} + \frac{1}{2}\sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})\right] \tag{12.4}$$

donde

$$\delta_{ji} \equiv 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$$
$$\delta_{jk} \equiv 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

con $\delta_{ii} = 0$, $\delta_{jj} = 0$, etc., y $\delta_{ij} = \delta_{ji}$, etc. Los valores de los coeficientes virialcs vienen de una correlación generalizada, por ejemplo, la representada por las ecuaciones (10.70) a la (10.75).

El coeficiente de fugacidad para i pura como un vapor saturado, ϕ_i^{sat}, se obtiene de la ecuación (12.4) con todos los conjuntos δ_{ji} y δ_{jk} iguales a cero:

$$\phi_i^{sat} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \tag{12.5}$$

Este resultado proviene también de la ecuación (10.35).

La combinación de las ecuaciones (12.2), (12.4) y (12.5) da

$$\Phi_i = \exp \frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \tag{12.6}$$

Para un sistema binario compuesto de las especies 1 y 2, esto se convierte en

$$\Phi_1 = \exp \frac{B_{11}(P - P_1^{sat}) + Py_2^2\delta_{12}}{RT} \tag{12.7}$$

Y

$$\Phi_2 = \exp \frac{B_{22}(P - P_2^{sat}) + Py_1^2\delta_{12}}{RT} \tag{12.8}$$

Los coeficientes de actividad [γ_i en la ecuación (12. 1)] se evalúan a partir de modelos para G^E como se explicó en la sección 11.2. Así, para datos a T constante, se supone la disponibilidad de una correlación que dé

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \ldots, x_N) \qquad (T \text{ constante})$$

12.5 Cálculos de punto de rocío y de punto de burbuja

Aunque son posibles los problemas de EVL con otras combinaciones de variables, las de interés para la ingeniería a menudo son los cálculos del punto de rocío y del punto de burbuja. Existen cuatro clases:

***P* BURBUJA:**	Calcular $\{y_i\}$ y P, dadas $\{x_i\}$ y T
***P* ROCÍO:**	Calcular $\{x_i\}$ y P, dadas $\{y_i\}$ y T
***T* BURBUJA:**	Calcular $\{y_i\}$ y T, dadas $\{x_i\}$ y P
***T* ROCÍO:**	Calcular $\{x_i\}$ y T, dadas $\{y_i\}$ y P

De este modo, se especifican ya sea T o P y la composición de la fase líquida o bien, la de la fase de vapor, fijando 1 + $(N - 1)$ o N variables de la regla de las fases, exactamente el número de grados de libertad F para el equilibrio vapor/líquido. Todos estos cálculos requieren esquemas iterativos debido a la compleja funcionalidad implícita de las ecuaciones (12.1) y (12.2). En particular, se tienen las siguientes relaciones funcionales para EVL a bajas presiones:

$$\Phi_i = \Phi(T, P, y_1, y_2, \ldots, y_{N-1})$$
$$\gamma_i = \gamma(T, x_1, x_2, \ldots, x_{N-1})$$
$$P_i^{sat} = f(T)$$

Por ejemplo, cuando se resuelve para $\{y_i\}$ y P, no se cuenta con valores necesarios para el cálculo de las Φ_i, y cuando se resuelve para $\{x_i\}$ y T, no se pueden evaluar ni las P_i^{sat} ni las γ_i. Los procedimientos iterativos simples, descritos en los párrafos siguientes, permiten una resolución eficiente de cada uno de los cuatros tipos de problemas.

En todos los casos, la ecuación (12.1) proporciona la base de los cálculos. Esta ecuación, válida para cada una de las especies i en un sistema dc multicomponentes, se puede escribir como

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \tag{12.9}$$

0 como

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \tag{12.10}$$

Dado que $\sum_i y_i = 1$ y $\sum_i x_i = 1$, también se tiene

$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$$

o bien

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \tag{12.11}$$

Y

$$1 = \sum_i \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$$

o bien

$$P = \frac{1}{\sum y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{sat}} \tag{12.12}$$

P BURBUJA. El esquema de iteración para este cálculo simple y directo del punto de burbuja se muestra en la figura 12.12. Para llevarlo a cabo, con referencia a un programa de computadora se leen y se almacenan los valores dados de T y $\{x_i\}$, junto con todas las constantes que se requieren en la evaluación de las P_i^{sat}, γ_i y Φ_i. Dado. que $\{y_i\}$ no se da, aún no se pueden determinar los valores para las Φ_i, y cada una se ajusta a la unidad. Los valores para $\{P_i^{sat}\}$ se encuentran a partir de la ecuación de Antoine [ecuación (12.3)] y los valores de $\{\gamma_i\}$ provienen de una correlación del coeficiente de actividad. Las ecuaciones (12.11) y (12.9) se resuelven ahora para P y $\{y_i\}$. Los valores de Φ_i de la ecuación (12.6) permiten volver a

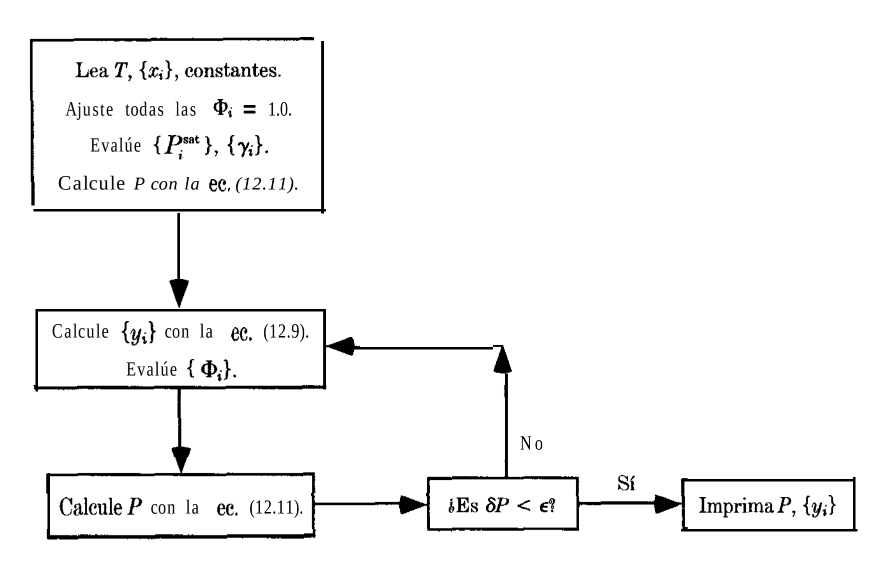


Figura 12.12: Diagrama de bloques para el cálculo de P BURBUJA.

calcular a ***P*** mediante la ecuación (12.11). La iteración lleva a valores fínales para P y $\{y_i\}$.

P ROCÍO. Este esquema para el cálculo se muestra en la figura 12.13. Se leen y almacenan ***T*** y $\{y_i\}$ junto con las constantes apropiadas. Dado que no se pueden calcular ni las Φ_i ni las γ_i, todos los valores de cada una se ajustan a la unidad. Los valores de $\{P_i^{sat}\}$ se encuentran a partir de la ecuación de Antoine, y las ecuaciones (12.12) y (12.10) se resuelven entonces para ***P*** y $\{x_i\}$. La evaluación de $\{\gamma_i\}$ permite recalcular ***P*** mediante la ecuación (12.12). Con esta estimación más bien buena de ***P***, se puede evaluar $\{\Phi_i\}$ e ingresarla en un rizo interno de iteración que converge en los valores de $\{x_i\}$ y $\{\gamma_i\}$. Volver a calcular posteriormente a ***P*** por medio de la ecuación (12.12), lleva al rizo exterior de iteración que establece el valor final de ***P***. Dado que las x_i calculadas dentro del rizo interior no están constreñidas para sumarlas a la unidad, cada valor se divide por medio de $\sum_i x_i$:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

Esto produce un conjunto de valores de x_i ***normalizados,*** los cuales se suman a la unidad. En realidad, el rizo interior se puede omitir. Se incluye simplemente para hacer más eficiente el procedimiento de cálculo.

P ROCÍO

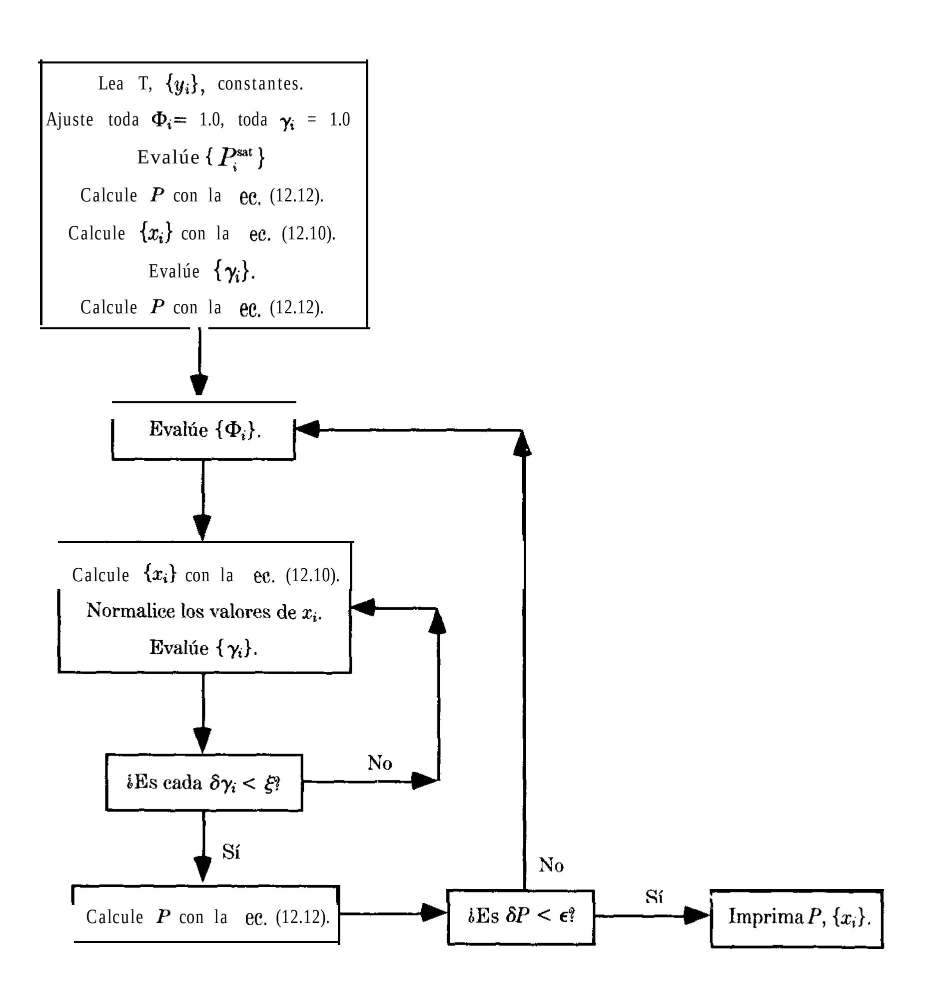


Figura 12.13: Diagrama de bloques para el cálculo de P ROCÍO.

En los cálculos del P BURBUJA y del P ROCÍO, inicialmente se conoce la temperatura y esto permite el cálculo inmediato de las cantidades clave P_i^{sat}. Éste no es el caso para los dos procedimientos restantes, T BURBUJA y T ROCÍO, en donde no se sabe y debe calcularse la temperatura. Aunque las presiones de vapor individuales P_i^{sat} son funciones fuertes de la temperatura, las relaciones de presión de vapor son funciones débiles de T y los cálculos se facilitan mucho por la introducción de estas relaciones. Por consiguiente, se multiplican los lados derechos de las ecuaciones (12.11) y (12.12) por P_j^{sat} (fuera de la suma) y se dividen por P_j^{sat} (dentro de la suma). La solución para las P_j^{sat} fuera de la suma da entonces

T BURBUJA

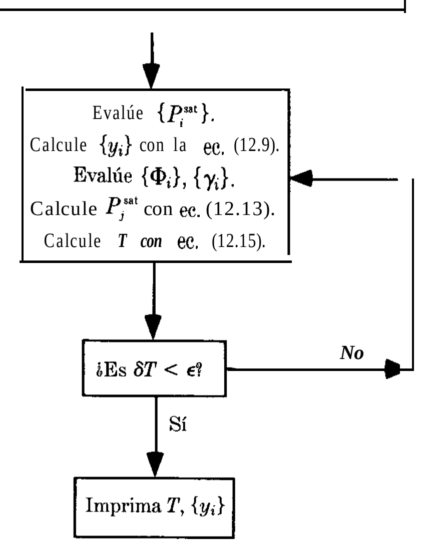


Figura 12.14: Diagrama de bloques para el cálculo de T BURBUJA.

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum (x_i \gamma_i / \Phi_i)(P_i^{sat}/P_j^{sat})} \tag{12.13}$$

$$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \tag{12.14}$$

En estas ecuaciones las sumas se hacen sobre todas las especies incluyendo la j, la cual es una ***especie seleccionada arbitrariamente*** del conjunto $\{i\}$. La temperatura correspondiente a la presión de vapor P_j^{sat} se encuentra a partir de una ecuación apropiada dando la presión de vapor como una función de ***T.*** La ecuación (12.39) resuelta para ***T es***

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \tag{12.15}$$

en donde A_j, B_j y C_j son las constantes de Antoine para la especie j. A fin de encontrar una temperatura inicial para comenzar un proceso iterativo, se necesitan valores de las *temperaturas* de saturación de las especies puras T_i^{sat}, a la presión *P*. Éstas también están dadas por la ecuación de Antoine escrita como

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \tag{12.16}$$

T BURBUJA. En la figura 12.14 se muestra el esquema iterativo para este cálculo del punto de burbuja. Los valores dados de P y $\{x_i\}$, junto con las constantes apropiadas, se leen y guardan. En ausencia de valores íle T y íle y_i, los valores de todas las Φ_i se ajustan a la unidad. La iteración es controlada por T y para una estimación inicial, se establece

$$T = \sum x_i T_i^{sat} \tag{12.17}$$

en donde las T_i^{sat} se encuentran a partir de la ecuación (12.16). Con este valor inicial de T, se encuentran valores para $\{P_i^{sat}\}$ a partir de las ecuaciones de Antoine y los valores de $\{\gamma_i\}$, a partir de la correlación del coeficiente de actividad. Identificada la especie j, se calcula P_j^{sat} mediante la ecuación (12.13), y se encuentra un nuevo valor de T a partir de la ecuación (12.15). Inmediatamente se revalúa P_i^{sat}, y se calculan las y_i mediante la ecuación (12.9). Ahora se pueden encontrar valores para ambas $\{\Phi_i\}$ y $\{\gamma_i\}$, permitiendo volver a calcular, de la ecuación (12.13), un valor revisado de P_j^{sat}, mientras que, por otro lado, se encuentra, de la ecuación (12.15), una mejor estimación de T. La iteración lleva entonces a valores fínales de T y $\{y_i\}$.

T ROCÍO. El esquema para este cálculo del punto de rocío se presenta en la figura 12.15. Dado que no se conocen ni los valores de x_i ni la temperatura, todos los valores tanto de Φ_i como de γ_i se ajustan a la unidad. De nuevo la iteración se controla por T y aquí se encuentra un valor inicial mediante

$$T = \sum y_i T_i^{sat} \tag{12.18}$$

Con este valor de T, *se* determina $\{P_i^{sat}\}$, a partir de las ecuaciones de Antoine. Todas las cantidades en el lado derecho íle la ecuación (12.14) están fijadas ahora; se identifica la especie j y se resuelve para P_j^{sat}, para obtener un nuevo valor de *T* mediante la ecuación (12.15). Inmediatamente revalúa $\{P_i^{sat}\}$, lo cual, junto con $\{\Phi_i\}$ permite el cálculo de las x_i por medio de la ecuación (12.10). Esto permite recalcular P_j^{sat} por medio de la ecuación (12.14) y T mediante la ecuación (12.15). Con esta estimación, más bien buena, de T, se evalúa nuevamente $\{P_i^{sat}\}$ y $\{\Phi_i\}$, y se introduce un rizo interior de iteración que converge en los valores de {Xi} y $\{\gamma_i\}$. Volver a calcular posteriormente P_j^{sat} y T lleva, entonces, al rizo exterior íle iteración que produce un valor final de T. Como en el procedimiento para P ROCÍO, las x_i

calculadas dentro del rizo interior no están constreñidas a sumarse a la unidad, y cada valor es dividido por $\sum_i x_i$:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

Este conjunto de valores de x_i normalizados no se suma a la unidad. De nuevo, el rizo interno se incluye simplemente para hacer más eficiente el procedimiento de cálculo.

Ley de Raoult

Cuando la ecuación (12.1) se aplica al equilibrio vapor/líquido, para el cual se atribuye el modelo de gas ideal a la fase de vapor y el modelo de solución ideal a la fase líquida, se obtiene una expresión muy sencilla para el EVL. Para los gases ideales, los coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i$ y ϕ_i^{sat} son la unidad, y la ecuación (12.2) se convierte en $\Phi_i = 1$. Para las soluciones ideales, los coeficientes de actividad γ_i también son la unidad. Por lo tanto, la ecuación (12.1) se reduce a

$$\boxed{y_i P = x_i P_i^{sat} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \qquad (12.19)$$

una ecuación que expresa la *ley de Raoult*.[4] Ésta es la ecuación más sencilla posible para EVL y, como tal, falla para proporcionar una representación realista del comportamiento verdadero para la mayor parte de los sistemas. A pesar de ello, es útil para presentar los cálculos de EVL en su forma menos compleja, como es evidente en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 12.1 El sistema binario acetonitrilo(1)/nitrometano(2) se conforma bien a la ley de Raoult. Las presiones de vapor para las especies puras se dan mediante las siguientes ecuaciones de Antoine:

$$\ln P_1^{sat}/\text{kPa} = 14.2724 - \frac{2\,945.47}{t/°\text{C} + 224.00}$$

$$\ln P_2^{sat}/\text{kPa} = 14.2043 - \frac{2\,972.64}{t/°\text{C} + 209.00}$$

a) Prepare una gráfica que muestre P contra x_1 y P contra y_1 para una temperatura de 75°C.

b) Prepare una gráfica que muestre t contra x_1 y t contra y_1 para una presión de 70 kPa.

[4] François Marie Raoult (1830-1901), químico francés.

T ROCÍO

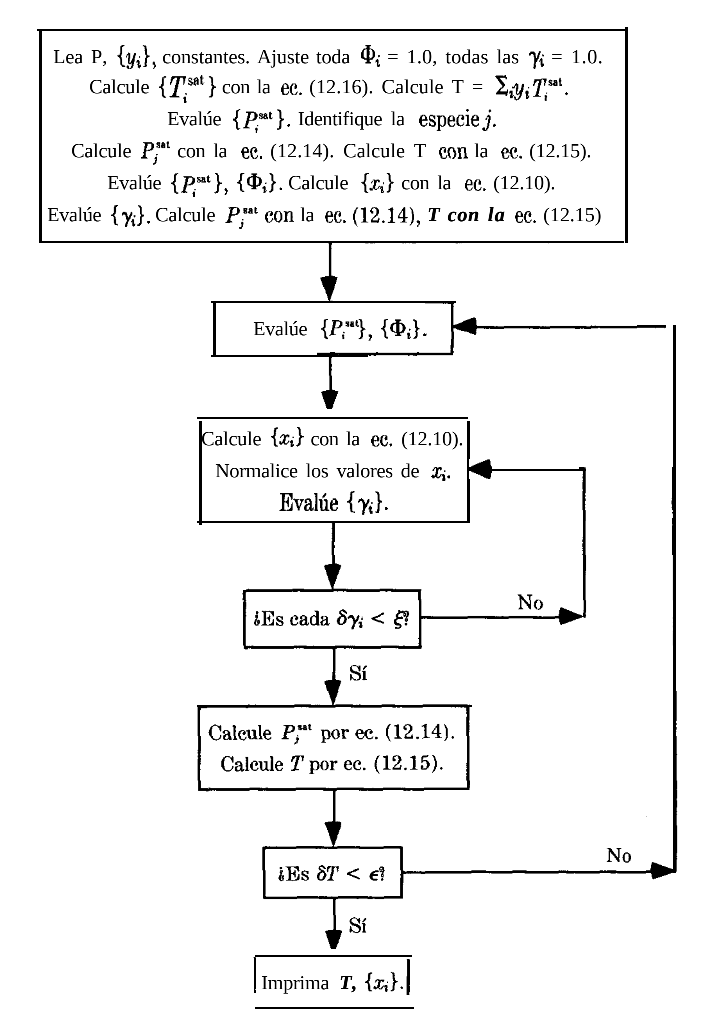


Figura 12.15: Diagrama de bloques para el cálculo de T ROCÍO.

SOLUCIÓN *a)* Se requieren cálculos para P BURBUJA, y la ecuación (12.11) en este caso se reduce a

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

Cuando $1 - x_1$ se sustituye por x_2, ésta se convierte en

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1 \qquad (A)$$

Así, una gráfica de P contra x_1 es una línea recta que conecta P_2^{sat}, a $x_1 = 0$, con P_1^{sat} a $x_1 = 1$. A 75°C las presiones de vapor calculadas a partir de las ecuaciones dadas son

$$P_1^{sat} = 83.21 \quad y \quad P_2^{sat} = 41.98 \text{ kPa}$$

Desde luego, se puede calcular P para un solo valor de x_1. Por ejemplo, cuando $x_1 = 0.6$

$$P = 41.98 + (83.21 - 41.98)(0.6) = 66.72 \text{ kPa}$$

El valor correspondiente de y_1 se encuentra entonces a partir de la ecuación (12.19):

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.6)(83.21)}{66.72} = 0{,}7483$$

Estos resultados significan que a 75°C una mezcla líquida de 60 porciento mol de acetonitrilo y 40 porciento mol de nitrometano está en equilibrio con un vapor que contiene 74.83 porciento mol de acetonitrilo, auna presión de 66.72 kPa. Los resultados de los cálculos para 75°C a varios valores de x_1 se tabulan como sigue:

x_1	y_1	P/kPa
0.0	0.0	41.98
0.2	0.3313	50.23
0.4	0.5692	58.47
0.6	0.7483	66.72
0.8	0.8880	74.96
1.0	1.0	83.21

Estos mismos resultados se muestran por medio del diagrama P-x_1-y_1 de la figura 12.16.

Esta figura es un diagrama de fases en el cual la línea identificada como P–x_1 representa estados de líquido saturado; la región de líquido subenfriado queda por arriba de esta línea. La curva identificada como P-y_1 representa estados de vapor saturado; la región del vapor sobrecalentado queda por abajo de la curva P–y_1. Los puntos que quedan entre las líneas del líquido saturado y del vapor saturado están en la región de dos fases, en donde el líquido saturado y el vapor saturado coexisten en equilibrio. Las líneas P-x_1 y P-y_1 se encuentran en los bordes del diagrama, en donde el líquido y el vapor saturados de las especies puras coexisten a las presiones de vapor P_1^{sat} y P_2^{sat}.

Se puede ilustrar la naturaleza del comportamiento de las fases en este sistema binario (dos especies constituyentes) siguiendo el curso de un proceso a temperatura constante sobre el diagrama P-x_1-y_1. Imagínese una mezcla líquida subenfriada con 60 porciento mol de acetonitrilo y 40 porciento mol de nitrometano, existentes en un

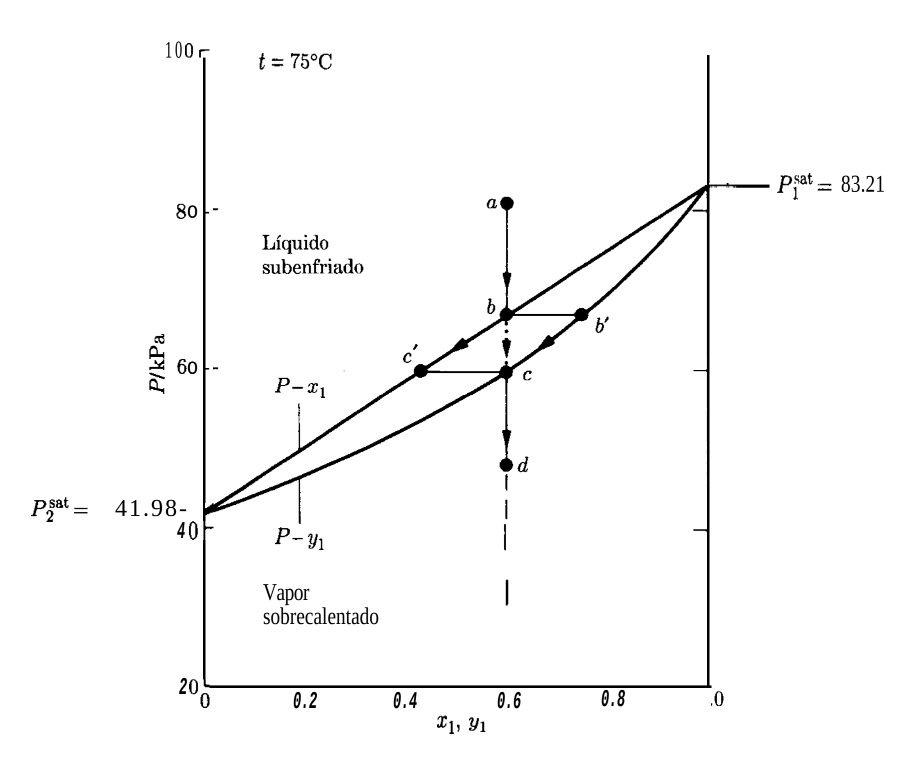


Figura 12.16: Diagrama *Pxy* para acetonitrilo(1)/nitrometano(2) a 75°C como se da por la ley de Raoult.

ensamble pistón/cilindro a 75°C. Su estado se representa por el punto a en la figura 12.16. La presión es reducida con suficiente lentitud para mantener el sistema en equilibrio a 75°C. Dado que el sistema está cerrado, la composición general permanece constante durante el proceso, y los estados del sistema como *un todo* caen sobre la línea vertical que desciende del punto a. Cuando la presión decrece al estado representado por el punto *b*, el sistema es líquido saturado sobre el borde de vaporización. Un minuto después, la disminución de la presión se acompaña de la aparición de una burbuja de vapor, representada por el punto *b'*. Los dos puntos *b* y *b'* juntos representan el estado de equilibrio a $x_1 = 0.6$, $P = 66.72$ kPa y $y_1 = 0.7483$, para el cual se han ilustrado los cálculos. El punto *b* es un punto de burbuja y la línea P-x_1 *es el* sitio de los puntos de burbuja.

Al reducirse después la presión, la cantidad de vapor se incrementa y decrece la cantidad de líquido, con los estados de las dos fases siguiendo trayectorias *b'c y be'*, respectivamente. La línea punteada de *b* a c representa los estados *generales* del sistema de dos fases. Finalmente, al aproximarse al punto c, la fase líquida, representada por el punto c', casi ha desaparecido, quedando sólo gotas diminutas (rocío). Por consiguiente, el punto c es un punto de rocío, y la línea P-y_1 es cl sitio de los puntos de rocío. Una vez que el rocío se ha evaporado, sólo permanece vapor saturado en el punto *c*, y una reducción posterior en la presión lleva a vapor sobrecalentado en el punto d.

La composición del vapor en el punto c es $y_1 = 0.6$, pero la composición del líquido en el punto c' y la presión deben leerse en la gráfica o calcularse. Este es un cálculo de P ROCIO, y la ecuación (12.12) produce

$$P = \frac{1}{y_1/P_1^{sat} + y_2/P_2^{sat}}$$

Para $y_1 = 0.6$ y $t = 75°C$,

$$P = \frac{1}{0.6/83.21 + 0.4/41.98} = 59.74 \text{ kPa}$$

Mediante la ecuación (12.19))

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} = \frac{(0.6)(59.74)}{83.21} = 0.4308$$

Ésta es la composición de la fase líquida en el punto c'.

b) Cuando la presión P se ha fijado, la temperatura varía conjuntamente con x_1 y y_1. Para una presión dada, el intervalo de temperaturas está limitado por las temperaturas de saturación t_1^{sat} y t_2^{sat}, temperaturas a las cuales las especies puras ejercen presiones de vapor iguales a P. Para el sistema actual, estas temperaturas se calculan a partir de las ecuaciones de Antoine, con $P_j^{sat} = P = 70$ kPa:

$$t_1^{sat} = 69.84 \qquad \text{y} \qquad t_2^{sat} = 8958°C$$

Con el fin de preparar un diagrama t-x_1-y_1, el procedimiento más sencillo es seleccionar valores de t, entre t_1^{sat} y t_2^{sat}, calcular P_1^{sat} y P_2^{sat}, para estas temperaturas, y evaluar x_1 mediante la ecuación (A):

$$x_1 = \frac{P - p,\text{“ '}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}$$

Por ejemplo, a 78°C,

$$P_1^{sat} = 91.76 \qquad \text{Y} \qquad P_2^{sat} = 46.84 \text{ kPa}$$

de donde

$$x_1 = \frac{70 - 46.84}{91.76 - 46.84} = 0.5156$$

Mediante la ecuación (12.19),

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.5156)(91.76)}{70} = 0.6759$$

x_1	y_1	t°C
0.0	0.0	89.58(t_2^{sat})
0.1424	0.2401	86
0.3184	0.4742	82
0.5156	0.6759	78
0.7378	0.8484	74
1.0	1.0	69.84(t_1^{sat})

Los resultados de estos cálculos y de otros similares para P = 70 kPa se dan en la tabla anterior. La figura 12.17 es el diagrama t-x_1-y_1 que muestra estos resultados.

Sobre este diagrama de fases, dibujado para una presión constante de 70 kPa, la curva t-y_1 representa estados de vapor saturado, con estados de vapor sobrecalentado que quedan arriba de ella. La curva t-x_1 representa estados de líquido saturado, con estados de líquido subenfriado que quedan abajo de ella. La región de dos fases se ubica entre estas curvas.

Con respecto a la figura 12.17, se describe el curso de un proceso de calentamiento a presión constante que lleva desde un estado de líquido subenfriado, en el punto a,

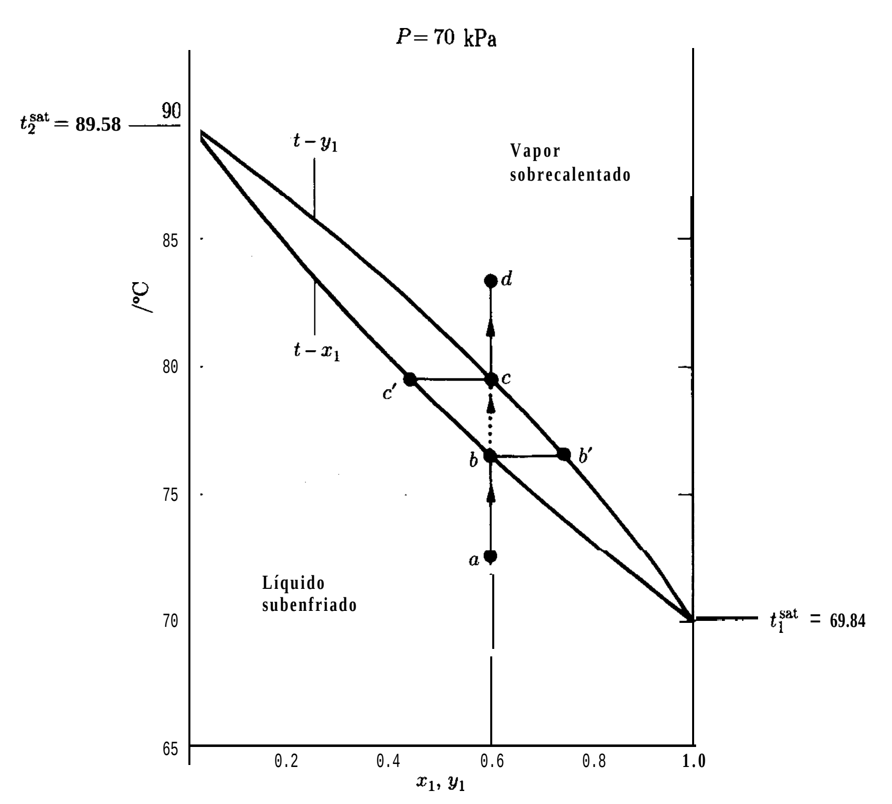


Figura 12.17: Diagrama *txy* para acetonitrilo(1)/nitrometano(2) a 70 kPa como se da por la ley de Raoult.

hasta un estado de vapor sobrecalentado en el punto d. La trayectoria que se muestra en la figura es para una composición constante de 60 porciento mol de acetonitrilo. Como resultado del calentamiento, la temperatura del líquido aumenta del punto a al punto b, en donde aparece la primera burbuja de vapor. De este modo, el punto b es un punto de burbuja y la curva t-x_1 es el sitio de los puntos de burbuja.

Sabemos que $x_1 = 0.6$ y $P = 70$ kPa; por consiguiente, t es determinada por un cálculo de T BURBUJA, el cual requiere iteración. La ecuación (12.13) se escribe entonces

$$P_2^{sat} = \frac{P}{x_1\alpha + x_2} \tag{B}$$

en donde $\alpha \equiv P_1^{sat}/P_2^{sat}$. Al restar $\ln P_2^{sat}$ de $\ln P_1^{sat}$ como lo dan las ecuaciones de Antoine, se tiene

$$\ln \alpha = 0.0681 - \frac{2\,945.47}{t + 224.00} + \frac{2\,972.64}{t + 209.00} \tag{C}$$

La iteración se da como sigue:

1. Seleccione un valor de α para alguna t intermedia y calcule P_2^{sat} mediante la ecuación (B).
2. Calcule t de la ecuación de Antoine para la especie 2:

$$t = \frac{2\,972.64}{14.2043 - \ln P_2^{sat}} - 209.00$$

3. Determine un nuevo valor de α mediante la ecuación (C) y un nuevo valor de P_2^{sat} por medio de la ecuación *(B).*
4. Regrese a la etapa 2 e itere hasta la convergencia.

El resultado es $t = 76.42°C$, la temperatura de los puntosb y b' . A esta temperatura, $P_1^{sat} = 87.17$ kPa, y mediante la ecuación (12.19), se encuentra la composición del punto b':

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.6)(87.17)}{70} = 0.7472$$

La vaporización de una mezcla a presión constante, a diferencia de la vaporización de una especie pura, no ocurre en general a temperatura constante. Al continuar el proceso de calentamiento más allá del punto b, la temperatura se eleva, la cantidad de vapor aumenta y la cantidad de líquido disminuye. Durante este proceso, las composiciones de la fase de vapor y líquido cambian, como lo indican las trayectorias $b'c$ y bc', hasta que se alcanza el punto de rocío en el punto c, en donde desaparecen las últimas gotitas de líquido. La curva t-y_1 es el sitio de los puntos de rocío.

La composición del vapor en el punto c es y = 0.6; dado que también se conoce la presión (P = 70 kPa), se pueden efectuar los cálculos de T ROCIO. La ecuación (12.14) se convierte aquí en

$$P_1^{sat} = P(y_1 + y_2\alpha)$$

El procedimiento de iteración es como antes, excepto que se basa en P_1^{sat} el lugar de en P_2^{sat}, y

$$t = \frac{2\,945.47}{14.2724 - \ln P_1^{sat}} - 224.00$$

Aquí, el resultado es t = 79.58°C, la temperatura en los puntos c y c'. Con P_1^{sat} = 96.53 kPa, mediante la ecuación (12.19) se encuentra que la composición en el punto c' es

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} = \frac{(0.6)(70)}{96.53} = 0.4351$$

Así, la temperatura se eleva desde 76.42 hasta 79.58°C, durante la etapa de vaporización, del punto b al punto c. El calentamiento continuado simplemente sobrecalienta el vapor hasta el punto d.

Ley de Raoult modificada

Para presiones de bajas a moderadas, se obtiene una ecuación mucho más realista para EVL cuando la ecuación (12.1) se simplifica justamente mediante la suposición del modelo de gas ideal para la fase de vapor, estableciendo así las Φ_i = 1.0 por medio de la ecuación (12.2). Cuando se hace esta suposición, la ecuación (12.1) se reduce a

$$\boxed{y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{12.20}$$

Esta ecuación proporciona una ***ley de Raoult modificada,*** y se utiliza para la reducción de los datos, como es el caso de la ecuación (11.1) en la sección 11.1. Los cálculos para punto de burbuja y punto de rocío con ella, desde luego, se hacen algo más sencillos que los mostrados por las figuras 12.12 a la 12.15. Más aún, cl cálculo de P BURBUJA produce resultados finales en una sola etapa, sin necesidad de iteración.

Ejemplo 12.2 Para el sistema 2-propanol(1)/agua(2), los valores siguientes de parámetros son recomendados para la ecuación de Wilson:

$$a_{12} = 437.98 \qquad a_{21} = 1\,238.00 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$V_1 = 76.92 \qquad V_2 = 18.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Además, se tienen las siguientes ecuaciones de Antoine:

$$\ln P_1^{sat} = 16.6780 - \frac{3\ 640.20}{T - 53.54}$$

$$\ln P_2^{sat} = 16.2887 - \frac{3\ 816.44}{T - 46.13}$$

en donde T está en kelvins y la presión de vapor está en kPa. Suponiendo la validez de la ecuación (12.20), se calcula:

a) P y $\{y_i\}$ para $T = 353.15$ K y $x_1 = 0.25$.

b) P y $\{x_i\}$, para $T = 353.15$ K y $y_1 = 0.60$.

c) T y $\{y_i\}$, para $P = 101.33$ kPa y $x_1 = 0.85$.

d) T y $\{x_i\}$, para $P = 101.33$ kPa y $y_1 = 0.40$.

e) P^{az}, la presión azeotrópica, y $x_1^{a} = y_1^{az}$, la composición azeotrópica, para $T = 353.15$ K.

SOLUCIÓN Dado que se ha supuesto la validez de la ecuación (12.20), $\Phi_i = 1.0$ en este problema. Esto, junto con el hecho de que se está considerando un sistema binario, hace que la resolución sea lo suficientemente sencilla como para que las etapas se puedan explicar al hacer los cálculos.

a) Un cálculo de P BURBUJA. Para $T = 353.15$, las ecuaciones de Antoine dan las siguientes presiones de vapor:

$$P_1^{sat} = 92.59 \qquad P_2^{sat} = 47.38 \text{ kPa}$$

Los coeficientes de actividad dados por la ecuación de Wilson se calculan mediante las ecuaciones (11.17) y (11.18). Primero se encuentran los valores de Λ_{12} y Λ_{21} mediante la ecuación (11.24). Así,

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp \frac{-a_{12}}{RT} = \frac{18.07}{76.92} \exp \frac{-437.98}{(1.987)(353.15)} = 0.1258$$

Y

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp \frac{-a_{21}}{RT} = \frac{76.92}{18.07} \exp \frac{-1238.00}{(1.987)(353.15)} = 0.7292$$

Al sustituir los valores conocidos en las ecuaciones (11.17) y (11.18), se tiene:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(0.25 + 0.75 \times 0.1258)$$

$$+ 0.75 \left(\frac{0.1258}{0.25 + 0.75 \times 0.1258} - \frac{0.7292}{0.75 + 0.25 \times 0.7292} \right)$$

o bien

$$\ln\gamma_1 = 1.0661 + 0.75(-0.4168) = 0.7535$$

Y

$$\ln\gamma_2 = -\ln(0.75 + 0.25 \times 0.7292) - 0.25(-0.4168) = 0.1743$$

de donde

$$\gamma_1 = 2.1244 \qquad \gamma_2 = 1.1904$$

De acuerdo con la ecuación (12.11), con todas las $\Phi_i = 1.0$,

$$P = (0.25)(2.1244)(92.59) + (0.75)(1.1904)(47.38) = 91.47 \text{ kPa}$$

De la ecuación (12.20), escrita como $y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat}/P$, se obtiene

$$y_1 = 0.538 \qquad y_2 = 0.462$$

b) Cálculo de un P ROCÍO. Sin cambiar la *T* de la parte a), los valores de P_1^{sat}, P_2^{sat}, Λ_{12} y Λ_{21} son los mismos que ya se han calculado. No obstante, aquí se desconoce la composición de la fase líquida. Para iniciar los cálculos, se toma la fase líquida como una solución ideal y se ajustan todas las $\gamma_i = 1.0$. Entonces, la ecuación (12.12) se convierte en

$$P = \frac{1}{y_1/P_1^{sat} + y_2/P_2^{sat}}$$

A partir de este valor, se encuentra $P = 67.01$ kPa. La ecuación (12.20), escrita como $x_1 = y_1P/P_1^{sat}$, da

$$x_1 = \frac{(0.6)(67.01)}{92.59} = 0.434$$

de donde $x_2 = 1 - x_1 = 0.566$. Los valores resultantes de γ_1 y γ_2, calculados por medio de las ecuaciones (11.17) y (11.18), son

$$\gamma_1 = 1.4277 \qquad \gamma_2 = 1.4558$$

En seguida se utilizan estos valores iniciales de los coefícicntes de actividad para volver a calcular *P*, escribiendo la ecuación (12.12) como

$$P = \frac{1}{y_1/\gamma_1 P_1^{sat} + y_2/\gamma_2 P_2^{sat}}$$

El resultado es $P = 96.73$ kPa. Al volver a calcular x_1 mediante la ecuación (12.10), se obtiene

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}} = \frac{(0.60)(96.73)}{(1.4277)(92.59)} = 0.439$$

y $x_2 = 0.561$. Ahora las ecuaciones (11.17) y (11.18) proporcionan nuevosvalores de los coeficientes de actividad:

$$\gamma_1 = 1.4167 \qquad \gamma_2 = 1.4646$$

La iteración dentro del rizo interior de la figura (12.13) lleva a los valores

$$x_1 = 0.449 \qquad \gamma_1 = 1.3957 \qquad \gamma_2 = 1.4821$$

y por medio de la ecuación (12.12), $P = 96.72$ kPa. Como las Φ_i se han fijado a la unidad, no se requiere iteración posterior y se han encontrado los valores finales:

$$P = 96.72 \text{ kPa} \qquad x_1 = 0.449 \qquad x_2 = 0.551$$

c) Cálculo de T BURBUJA. La aplicación de la ecuación (12.16), con las constantes de Antoine que se han dado y $P = 101.33$ kPa, llevan a los valores

$$T_1^{sat} = 355.39 \qquad T_2^{sat} = 373.15 \text{ K}$$

Un valor inicial para *T se* deduce entonces de la ecuación (12.17):

$$T = (0.85)(355.39) + (0.15)(373.15) = 358.05 \text{ K}$$

Los valores de P_i^{sat} a esta temperatura se evalúan mediante las ecuaciones dadas de Antoine:

$$P_1^{sat} = 112.60 \qquad P_2^{sat} = 57.60 \text{ kPa}$$

Los coeficientes de actividad a esta temperatura vienen de las ecuaciones de Wilson, con Λ_{12} y Λ_{21} proporcionados por la ecuación (11.24):

$$\Lambda_{12} = 0.1269 \qquad \Lambda_{21} = 0.7471$$

Entonces, las ecuaciones (11.17) y (11.18) producen

$$\gamma_1 = 1.0197 \qquad \gamma_2 = 2.5265$$

La sustitución de los valores dentro de la ecuación (12.13), con $i = 1$ y cada $\Phi_i = 1$, da

$$P_1^{sat} = \frac{101.33}{(0.85)(1.0197) + (0.15)(2.5265)(57.60/112.60)} = 95.54 \text{ kPa}$$

La temperatura vuelta a calcular por medio de la ecuación (12.15) es $T = 353.92$ K. La secuencia de cálculos se repite ahora para esta temperatura, dando como resultado

$$P_2^{sat} = 48.73 \text{ kPa} \qquad \Lambda_{12} = 0.1260 \qquad \Lambda_{21} = 0.7321$$

$$\gamma_1 = 1.0203 \qquad \gamma_2 = 2.5624$$

$$P_1^{sat} = 95.24 \text{ kPa} \qquad T = 353.85 \text{ K}$$

El cambio en T es pequeño y una iteración adicional lleva a un cambio no significativo en los valores. Por consiguiente, se calcula y_1 mediante la ecuación (12.20):

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.85)(1.0203)(95.24)}{(101.33)} = 0.815$$

Así, para resultados finales se tiene

$$T = 353.85 \text{ K} \qquad y_1 = 0.815 \qquad y_2 = 0.185$$

d) Cálculo de T ROCÍO. Dado que $P = 101.33$ kPa, las temperaturas de saturación son las mismas que en la parte c), pero la T inicial está dada por la ecuación (12.18):

$$T = (0.40)(355.39) + (0.60)(373.15) = 366.05 \text{ K}$$

Los valores P_i^{sat} a esta temperatura, encontrados a partir de las ecuaciones de Antoine, son

$$P_1^{sat} = 152.89 \qquad P_2^{sat} = 78.19 \text{ kPa}$$

Para $j = 1$, y con $\gamma_i = \Phi_i = 1.0$, se encuentra un valor inicial de P_1^{sat} por medio de la ecuación (12.14):

$$P_1^{sat} = 101.33\left[0.40 + 0.60\left(\frac{152.89}{78.19}\right)\right] = 159.41 \text{ kPa}$$

Al escribir la ecuación (12.15) para la especie 1, se obtiene la nueva estimación de T = 367.17 K. A esta temperatura, P_2^{sat} = 81.54 kPa y Λ_{12} y Λ_{21}, de acuerdo con la ecuación (11.24), son

$$\Lambda_{12} = 0.1289 \qquad \Lambda_{21} = 0.7801$$

La aplicación de la ecuación de Wilson para la evaluación de los coeficientes de actividad requiere el conocimiento de la composición de la fase líquida. Por consiguiente, se calcula x_1 a partir de la ecuación (12.20):

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}} = \frac{(0.40)(101.33)}{(1)(159.41)} = 0.254$$

y x_2 = 0.746. Las ecuaciones (11.17) y (11.18) dan entonces

$$\gamma_1 = 2.0276 \qquad \gamma_2 = 1.1902$$

Ahora se vuelve a calcular P_1^{sat} mediante la ecuación (12.14) :

$$P_1^{sat} = 101.33\left[\frac{0.40}{2.0276}+\frac{0.60}{1.1902}\left(\frac{159.41}{81.54}\right)\right] = 119.86 \text{ kPa}$$

La temperatura, vuelta a evaluar por medio de la ecuación (12.15), es $T = 359.65$ K. A esta temperatura,

$$P_2^{sat} = 61.31 \text{ kPa} \qquad \Lambda_{12} = 0.1273 \qquad \Lambda_{21} = 0.7529$$

Estos valores permanecen fijos mientras las iteraciones del rizo interior de la figura 12.15 se llevan a cabo. Los cálculos de x_1 por medio de la ecuación (12.20) dan

$$x_1 = \frac{(0.40)(101.33)}{(2.0276)(119.86)} = 0.167$$

y x_2 = 0.833. Mediante las ecuaciones (11.17) y (11.18),

$$\gamma_1 = 2.8103 \qquad \gamma_2 = 1.0999$$

La ecuación (12.20) da valores nuevos de x_1 y x_2, los cuales a su vez son normalizados, y γ_1 y γ_2 se calculan de nuevo por medio de las ecuaciones (11.17) y (11.18). Se repite el proceso hasta que los valores de γ_1 y γ_2 no cambien apreciablemente en las iteraciones sucesivas. Los resultados de este procedimiento son

$$x_1 = 0.0658 \qquad \gamma_1 = 5.1369 \qquad \gamma_2 = 1.0203$$

Dejando el rizo interior, se calcula P_1^{sat} por medio de la ecuación (12.14):

$$P_1^{sat} = 101.33\left[\frac{0.40}{5.1369}+\frac{0.60}{1.0203}\left(\frac{119.86}{61.31}\right)\right] = 124.38 \text{ kPa}$$

La ecuación (12.15), escrita para la especie 1, produce T = 360.61 K. A esta temperatura,

$$P_2^{sat} = 63.62 \text{ kPa} \qquad \Lambda_{12} = 0.1275 \qquad \Lambda_{21} = 0.7563$$

Si regresamos al rizo interior, una iteración para x_1, γ_1 y γ_2 da como resultado los valores

$$x_1 = 0.0639 \qquad \gamma_1 = 5.0999 \qquad \gamma_2 = 1.0205$$

Ahora regresamos al rizo exterior que no produce algún cambio significativo en estos resultados. Así, se ve que

$$T = 360.61 \text{ K} \qquad x_1 = 0.0639 \qquad x_2 = 0.9361$$

e) Primero se determina si existe o no algún azeótropo a la temperatura dada. Este cálculo se facilita por la definición de una magnitud que se denominavolatilidad ***relativa***

$$\boxed{\alpha_{12} \equiv \frac{y_1/x_1}{y_1/x_2}} \tag{12.21}$$

Esta cantidad es igual a la unidad en un azeótropo. Mediante la ecuación (11.20)

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Por consiguiente,

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} \tag{12.22}$$

Cuando $x_1 = 0$, $\gamma_2 = 1$ y $\gamma_1 = \gamma_1^\infty$, y cuando $x_1 = 1$, $\gamma_1 = 1$ y $\gamma_2 = \gamma_2^\infty$. Por lo tanto, en estos límites α_{12} está dada por

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \qquad \text{y} \qquad (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}$$

Estos valores se calculan con facilidad a partir de la información dada. Si alguno de ellos es menor que 1 y el otro es mayor que 1, entonces existe un azeótropo, porque α_{12} es una función continua de x_1 y debe pasar a través del valor de 1.0 para alguna composición intermedia.

Los valores de P_1^{sat} y P_2^{sat}, y los valores de Λ_{12} y Λ_{21} para la ecuación de Wilson se dan en la parte a) para la temperatura que aquí nos interesa. Las expresiones para los coeficientes de actividad a dilución al infinito aparecen después de las ecuaciones (11.17) y (11.18). Por ello,

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} = -\ln 0.1258 + 1 - 0.7292 = 2.3439$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} = -\ln 0.7292 + 1 - 0.1258 = 1.1900$$

Y

$$\gamma_1^\infty = 10.422 \qquad \gamma_2^\infty = 3.287$$

Los valores limitantes de α_{12} son

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{(10.422)(92.59)}{47.38} = 20.37$$

$$(\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{92.59}{(3.287)(47.38)} = 0.595$$

A partir de estos resultados, se concluye que debe existir un azeótropo.

Para $\alpha_{12} = 1$, la ecuación (12.22) se convierte en

$$\frac{\gamma_1^{az}}{\gamma_2^{az}} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{47.38}{92.59} = 0.5117$$

La diferencia entre las ecuaciones (11.18) y (11.17), las ecuaciones de Wilson para γ_2 y γ_1, da la expresión general

$$\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln\frac{x_2 + x_1\Lambda_{21}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}$$

Así, la composición azeotrópica es el valor de x_1(con $x_2 = 1 - x_1$) para la cual esta ecuación se satisface cuando

$$\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln 0.5117 = -0.6700$$

y

$$\Lambda_{12} = 0.1258 \qquad \Lambda_{21} = 0.7292$$

La resolución por ensayo da como resultado $x_1^{az} = 0.7173$. Para este valor de x_1, se encuentra por medio de la ecuación (11.17) que $\gamma_1^{az} = 1.0787$. Con $x_1^{az} = y_1^{az}$, la ecuación (12.20) se convierte en

$$P^{az} = \gamma_1^{az}P_1^{sat} = (1.0787)(92.59)$$

Por lo tanto,

$$P^{az} = 99.83 \text{ kPa} \qquad x_1^{az} = y_1^{az} = 0.7173$$

Los cálculos de punto de rocío y de punto de burbuja se hacen fácilmente con los programas de software, por ejemplo, Mathcad® y Maple®, en los cuales la iteración es una parte integral de una rutina para resolver ecuaciones. Los programas de Mathcad para la resolución del ejemplo 12.2 se dan en el apéndice D.2.

Los cálculos para sistemas con multicomponentes que se hacen sin consideraciones de simplificación se llevan a cabo con facilidad en una forma semejante en una computadora. En la tabla 12.1 se presentan los resultados para el sistema *n*-hexano(1)/etanol(2)/metilciclopentano(3)/benceno(4) de un cálculo de T BUR-

BUJA completo. La presión P dada es l(atm), y las fracciones mol de la fase líquida dadas, x_i, se enlistan en la segunda columna de la tabla 12.1. Los parámetros para las ecuaciones de Antoine[5] [T en kelvins, P en (atm)], suministrados como datos a ingresar, son

$$A_1 = 9.2033 \quad B_1 = 2\,697.55 \quad C_1 = -48.78$$
$$A_2 = 12.2786 \quad B_2 = 3\,803.98 \quad C_2 = -41.68$$
$$A_3 = 9.1690 \quad B_3 = 2\,731.00 \quad C_3 = -47.11$$
$$A_4 = 9.2675 \quad B_4 = 2\,788.51 \quad C_4 = -52.36$$

Además, se proporcionan los coeficientes viriales siguientes[6] (en $cm^3\ mol^{-1}$):

$$B_{11} = -1\,360.1 \quad B_{12} = -657.0 \quad B_{13} = -1\,274.2 \quad B_{14} = -1218.8$$
$$B_{22} = -1\,174.7 \quad B_{23} = -621.8 \quad B_{24} = -589.7$$
$$B_{33} = -1\,191.9 \quad B_{34} = -1\,137.9$$
$$B_{44} = -1\,086.9$$

Finalmente, la información de ingreso incluye parámetros para el método UNIFAC (apéndice G). Los valores calculados de T y de las fracciones mol y_i de la fase de vapor se comparan favorablemente con los valores experimentales.[7] También enlistados en la tabla 12.1 se encuentran los valores finales calculados de P_i^{sat}, Φ_i y γ_i.

Los cálculos de T BURBUJA, para los cuales los resultados se dan en la tabla 12.1, son para una presión de 1 (atm), a la cual las fases de vapor con frecuencia se asumen como gases ideales y para la que Φ_i es la unidad para cada especie. En efecto, estos valores quedan aquí entre 0.98 y 1.00. Esto ilustra el hecho de que a presiones de 1 bar y menores, la consideración de los gases ideales introduce con frecuencia un pequeño error. Por otro lado, la suposición adicional de la idealidad de la fase líquida ($\gamma_i = 1$), sólo se justifica con poca frecuencia. Nótese que γ_i para el etanol, en la tabla 12.1, es mayor a 8.

Los valores de los parámetros para las ecuaciones de Margules, van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC, se dan para muchos pares binarios por Gmehling *et al.*[8] en una recopilación que resume los datos de EVL publicados en el mundo para presiones bajas a moderadas. Estos valores se basan en la reducción de los datos experimentales por medio de la aplicación de la ecuación (12.20). Por otro lado, la reducción de datos para la determinación de parámetros en el método UNIFAC (apéndice G) no incluye la suposición del gas ideal y se lleva a cabo mediante la ecuación (12.1).

[5] R. C. Reid, J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3a. ed., Ap. A, McGraw-Hill, Nueva York, 1977.

[6] Tomado de la correlación de J. G. Hayden y J. l? O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 14, pp. 209-216, 1975.

[7] J. E. Sinor y J. H. Weber, *J. Chem. Eng. Data,* vol. 5, pp. 243-247, 1960.

[8] J. Gmehling, U. Onken y W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. 1, Partes 1-8, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1977-1990.

Tabla 12.1: Resultados de los **cálculos** de T BURBUJA a 1 (atm) **para el** sistema ***n*-Hexano/Etanol/Metilciclopentano(MCP)/Benceno**

Especie k	x_i	y_i(calc)	y_i(exp)	P_i^{sat}/(atm)	Φ_i	γ_i
n-Hexano(1)	0.162	0.139	0.140	0.797	0.993	1.073
Etanol(2)	0.068	0.279	0.274	0.498	0.999	8.241
MCP(3)	0.656	0.500	0.503	0.725	0.990	1.042
Benceno(4)	0.114	0.082	0.083	0.547	0.983	1.289
T(calculada) = 334.82 K		T(exp) = 334.85 K		Iteraciones = 4		

12.6 Cálculos de evaporación instantánea

Una aplicación importante del EVL es el ***cálculo de evaporación instantánea.*** El nombre se originó por el hecho de que un líquido, a una presión igual o mayor que su presión en el punto de burbuja "se evapora instantáneamente" o se evapora parcialmente cuando la presión se reduce por abajo de la presión del punto de burbuja, produciendo un sistema de dos fases de vapor y líquido en equilibrio. Aquí consideramos sólo la evaporación instantánea ***P, T,*** la cual se refiere a cualquier cálculo de las cantidades y composiciones de las fases de vapor y de líquido que conforman el sistema de dos fases en equilibrio, a ***T, P*** y composicióngeneral conocidas. Esto plantea un problema conocido a determinar sobre la base del teorema de Duhem, porque dos variables independientes ***(T* y *P)*** se especifican para un sistema de composición general fija, esto es, un sistema formado a partir de masas dadas de especies químicas no reactivas.

Considérese un sistema que contiene un mol de especie química no reaccionante con la composición general representada por el conjunto de fracciones mol $\{z_i\}$. Sean $\mathcal{L}$ los moles de líquido con las fracciones mol $\{x_i\}$, y sean $\mathcal{V}$ los moles de vapor, con las fracciones mol $\{y_i\}$. Las ecuaciones de balance de material son

$$\mathcal{L} + \mathcal{V} = 1$$

$$z_i = x_i\mathcal{L} + y_i\mathcal{V} \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$$

Si es escoge eliminar $\mathcal{L}$ de estas ecuaciones, se tiene

$$z_i = x_i(1 - \mathcal{V}) + y_i\mathcal{V} \qquad (i = 1,2,\ldots,\text{iv}) \tag{12.23}$$

Una medida conveniente de la tendencia de una especie química dada a la partición de sí misma, preferencialmente entre las fases líquida y de vapor, es la relación de equilibrio K_i, definida como

$$\boxed{K_i \equiv \frac{y_i}{x_i}} \tag{12.24}$$

A menudo, esta magnitud se llama sencillamente valor ***K***. Aunque no aporta nada a nuestro conocimiento termodinámico del EVL, sirve como medida de la "ligereza" de una especie constituyente, esto es, de su tendencia a concentrarse en la fase de vapor. Cuando K_i es mayor a la unidad, la especie i se concentra en la fase de vapor; cuando es menor, se concentra en la fase líquida y se considera como un constituyente "pesado". Además, el uso de los valores ***K*** significa una conveniencia en el cálculo, lo que permite la eliminación de un conjunto de fracciones mol, $\{y_i\}$ o $\{x_i\}$, en favor del otro.

Así, en la ecuación (12.23) se sustituye $x_i = y_i/K_i$, y se resuelve para y_i:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{12.25}$$

Dado que $x_i = y_i/K_i$, una ecuación alernativa es

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{12.26}$$

Como ambos conjuntos de fracciones mol deben sumar la unidad, $\sum_i x_i = \sum_i y_i = 1$. Así, si se suma la ecuación (12.25) para todas las especies y se resta la unidad de esta suma, la diferencia F_y debe ser cero; esto es,

$$F_y = \sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \tag{12.27}$$

Un tratamiento similar de la ecuación (12.26) produce la diferencia F_x, la cual también debe ser cero:

$$F_x = \sum_i \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \tag{12.28}$$

La solución al problema de evaporación instantánea P, T se obtiene cuando se encuentra que un valor de V hace que la función F_y o la F_x sean igual a cero. No obstante, una función más conveniente para usarla en un procedimiento de solución general[9] es la diferencia $F_y - F_x = F$:

$$F = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \tag{12.29}$$

[9] H. H. Rachford, Jr. y J. D. Rice, *J. Petrol. Technol.*, vol. 4 (10), sección 1, p. 19, y sección 2, p. 3, octubre, 1952.

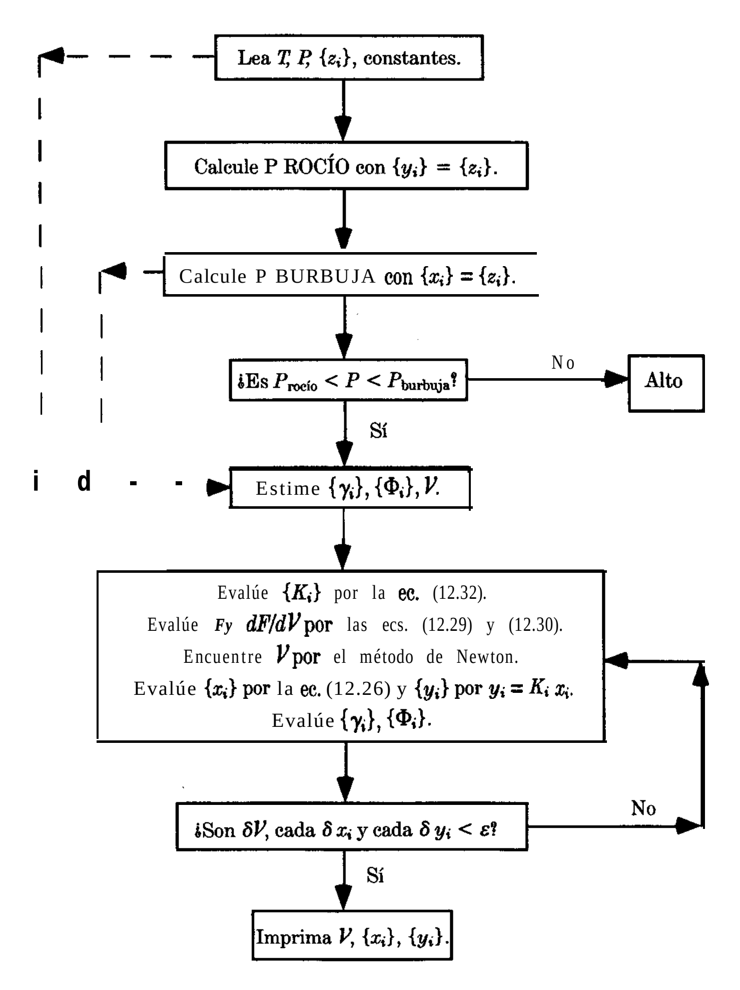


Figura 12.18: Diagrama de bloques para un cálculo de evaporación instantánea P, l!

La ventaja de esta función se evidencia a partir de su derivada:

$$\frac{dF}{dV} = -\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2} \tag{12.30}$$

Dado que dF/dV siempre es negativo, la relación F contra V es monotónica, y esto hace que el método de Newton (apéndice H) sea un procedimiento de iteración rápidamente convergente, muy adecuado para la resolución de V. La ecuación (H.l) para la iteración enésima se convierte aquí en

$$F \quad \left(\cdot \right) \frac{dF}{dV} \Delta V = 0 \tag{12.31}$$

en donde $\Delta V \equiv V_{n+1} - V_n$, F y (dF/dV) se encuentran por medio de las ecuaciones (12.29) y (12.30). En estas ecuaciones, los valores K provienen de la ecuación (12.1) escrita como

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{12.32}$$

en donde ϕ_i está dada por la ecuación (12.2). Los valores K contienen toda la información termodinámica, y se relacionan en una forma compleja con T, P, $\{y_i\}$ y $\{x_i\}$. Como se está resolviendo para $\{y_i\}$ y $\{x_i\}$, el cálculo de la evaporación instantánea P, T requiere inevitablemente iteración.

Un esquema general para la resolución se muestra en el diagrama de bloque de la figura 12.18. La información dada es leída y almacenada. Como no se conoce con anterioridad si el sistema a las T, P y composición establecidas es, en efecto, una mezcla de líquido saturado y vapor saturado, y no totalmente líquido 0 totalmente vapor, se hacen cálculos preliminares para establecer la naturaleza del sistema. A las T y composición general dadas, el sistema existe como un vapor sobrecalentado si su presión es menor que la presión del punto de rocío $P_{\text{rocío}}$. Por otro lado, existe como un líquido subenfriado si su presión es mayor que la presión del punto de burbuja P_{burbuja}. Sólo para presiones entre $P_{\text{rocío}}$ y P_{burbuja} el sistema es una mezcla en equilibrio de vapor y líquido. Por consiguiente, se determina $P_{\text{rocío}}$ mediante un cálculo de P ROCIO (figura 12.13), a la T dada y para $\{y_i\} = \{z_i\}$, y P_{burbuja} mediante un cálculo de P BURBUJA (figura 12.12), a la T dada y para $\{x_i\} = \{z_i\}$. El cálculo de evaporación instantánea P, T se realiza sólo si la presión dada, P, queda entre $P_{\text{rocío}}$ y P_{burbuja}. Si éste es el caso, entonces se utilizan los resultados de los cálculos de P ROCIO y P BURBUJA preliminares para tener estimaciones iniciales de $\{\gamma_i\}$, $\{\hat{\phi}_i\}$ y V. Para el punto de rocío, $V = 1$, y se han calculado los valores de $P_{\text{rocío}}$, $\gamma_{i,\text{rocío}}$ y $\hat{\phi}_{i,\text{rocío}}$; para el punto de burbuja, $V = 0$, y se han calculado los valores de P_{burbuja}, $\gamma_{i,\text{burbuja}}$ y $\hat{\phi}_{i,\text{burbuja}}$. El procedimiento más sencillo es la interpolación entre los valores del punto de rocío y el punto de burbuja en relación con la posición de P entre $P_{\text{rocío}}$ y P_{burbuja}:

$$\frac{\gamma_i - \gamma_{i,\text{rocío}}}{\gamma_{i,\text{burbuja}} - \gamma_{i,\text{rocío}}} = \frac{\hat{\phi}_i - \hat{\phi}_{i,\text{rocío}}}{\hat{\phi}_{i,\text{burbuja}} - \hat{\phi}_{i,\text{rocío}}} = \frac{P - P_{\text{rocío}}}{P_{\text{burbuja}} - P_{\text{rocío}}}$$

$$\frac{V - 1}{0 - 1} = \frac{P - P_{\text{rocío}}}{P_{\text{burbuja}} - P_{\text{rocío}}} \qquad \text{o} \qquad V = \frac{P_{\text{burbuja}} - P}{P_{\text{burbuja}} - P_{\text{rocío}}}$$

Con estos valores iniciales de las γ_i y las $\hat{\phi}_i$, los valores iniciales de K_i se pueden calcular con la ecuación (12.32). Se puede disponer de los valores de P_i^{sat} y ϕ_i^{sat} a partir de los cálculos preliminares de P ROCIO y P BURBUJA. Las

ecuaciones (12.29) y (12.30) proporcionan ahora los valores de F y dF/dV para el método de Newton, como se representa mediante la ecuación (12.31). La aplicación repetida de esta ecuación lleva al valor de V para el cual se satisface la ecuación (12.29) por las actuales estimaciones de las K_i. Los cálculos restantes sirven para dar nuevas estimaciones de γ_i y Φ_i a partir de las cuales se vuelve a evaluar K_i. Esta secuencia de etapas (una iteración externa) se repite hasta que no haya cambio significativo en los resultados de una iteración a la siguiente. Después de la primera iteración externa, los valores de V y (dF/dV) utilizados para iniciar el método de Newton (una iteración interna) son los valores calculados más recientemente. Una vez que se ha establecido un valor de V, se calculan los valores de x_i por la ecuación (12.26) y los valores de y_i se dan mediante $y_i = K_i x_i$. La naturaleza de estos cálculos se ilustra bien por medio del ejemplo siguiente, en donde la ley de Raoult da las relaciones de EVL.

Ejemplo 12.3 El sistema acetona(1)/acetonitrilo(2)/nitrometano(3), a 80°C y 110 kPa, tiene la composición general $z_1 = 0.45$, $z_2 = 0.35$, $z_3 = 0.20$. Suponiendo que la ley de Raoult es apropiada para este sistema, determine $\mathcal{L}$, V, $\{x_i\}$ y $\{y_i\}$.

SOLUCIÓN Las presiones de vapor de las especies puras a 80°C son

$$P_1^{sat} = 195.75 \qquad P_2^{sat} = 97.84 \qquad P_3^{sat} = 50.32 \text{ kPa}$$

Primero, se hacen los cálculos de P BURBUJA con $\{z_i\} = \{x_i\}$ para determinar P_{burbuja}. Cuando se aplica la ley de Raoult, la ecuación (12.11) se convierte en

$$P_{\text{burbuja}} = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} + x_3 P_3^{sat}$$

Numéricamente,

$$P_{\text{burbuja}} = (0.45)(195.75) + (0.35)(97.84) + (0.20)(50.32) = 132.40 \text{ kPa}$$

Segundo, se hace un cálculo de P ROCÍO con $\{z_i\} = \{y_i\}$ para determinar $P_{\text{rocío}}$. Para la ley de Raoult, la ecuación (12.12) se escribe

$$P_{\text{rocío}} = \frac{1}{y_1/P_1^{sat} + y_2/P_2^{sat} + y_3/P_3^{sat}}$$

Al sustituir los valores numéricos, se tiene

$$P_{\text{rocío}} = 101.52 \text{ kPa}$$

Como la presión que se da queda entre P_{burbuja} y $P_{\text{rocío}}$, el sistema está en la región de dos fases y, por lo tanto, se procede al cálculo de evaporación instantánea.

Debido a que se aplica la ley de Raoult, aquí la ecuación (12.32) se convierte en $K_i = P_i^{sat}/P$, de donde

$$K_1 = \frac{195.75}{110} = 1.7795$$

En forma similar,

$$K_2 = 0.8895 \qquad y \qquad K_3 = 0.4575$$

La sustitución de valores conocidos en la ecuación (12.27) da

$$\frac{(0.45)(1.7795)}{1 + 0.7795V} + \frac{(0.35)(0.8895)}{1 - 0.1105V} + \frac{(0.20)(0.4575)}{1 - 0.5425V} = 1 \qquad (A)$$

La resolución para V, por ensayo, produce

$$V = 0.7364 \text{ mol}$$

de donde

$$\mathcal{L} = 1 - V = 0.2636 \text{ mol}$$

Queda claro en la ecuación (12.25) que cada término al lado izquierdo de la ecuación *(A)* es un valor de y_i. Por consiguiente, se encuentra que $y_1 = 0.5087$, $y_2 = 0.3389$ y $y_3 = 0.1524$. Entonces, a partir de la ecuación (12.24),

$$x_1 = \frac{y_1}{K_1} = \frac{0.5087}{1.7795} = 0.2859$$

De modo similar,

$$x_2 = 0.3810 \qquad y \qquad x_3 = 0.3331$$

Obviamente, $\sum_i y_i = \sum_i x_i = 1$. El procedimiento de este ejemplo es válido, sin importar el número de especies que estén presentes.

Los cálculos de evaporación instantánea para los sistemas de multicomponentes, hechos sin las consideraciones de simplificación inherentes a la ley de Raoult, se llevan a cabo con facilidad en una computadora, como se explica en la figura 12.18. La tabla 12.2 muestra los resultados de un cálculo de evaporación instantánea *P, T* completo para el sistema *n*-hexano(1)/etanol(2)/metilciclopentano(3)/benceno(4). Éste es el mismo sistema para el cual se presentó el cálculo de T BURBUJA (tabla 12.1), y aquí se utilizan las mismas correlaciones y valores de los parámetros. Las *P* y *T* dadas son 1 (atm) y 334.15 K. Las fracciones mol generales para el sistema $\{z_i\}$ se enlistan en la tabla junto con los valores calculados de las fracciones mol de la fase líquida y de la fase de vapor, así como los valores *K*. La fracción molar del sistema que es vapor se encuentra aquí como $V = 0.8166$.

Tabla 12.2: Resultados de un calculo de evaporación **instantánea** P, T, **a** 1 **(atm) y** 334.15 K, para **n-Hexano/Etanol/Metilciclopentano(MCP)/Benceno**

Especies(i)	z_i	x_i	y_i	K_i
n-Hexano(1)	0.250	0.160	0.270	1.694
Etanol@)	0.400	***0.569***	0.362	0.636
MCP(3)	0.200	0.129	0.216	1.668
Benceno(4)	0.150	0.142	0.152	1.070
P = 1(atm)	T = 334.15 K	$\mathcal{V}$ = 0.8166		

12.7 Sistemas soluto(1)/disolvente(2)

El método gama/fi para cálculos de EVL, como se presenta en la sección 12.4, presupone el conocimiento de la presión de vapor de cada una de las especies a la temperatura de interés. Aquí se consideran sistemas binarios para los cuales la especie 1, designada el soluto, es inestable a la temperatura del sistema o es *supercrítica*, esto es, la temperatura del sistema excede su temperatura crítica. Por consiguiente, su presión de vapor no se puede medir, y su fugacidad f_1, como líquido puro a la temperatura del sistema, no se puede calcular por medio de la ecuación (10.41).

Aunque las ecuaciones (12.1) y (12.2) se pueden aplicar ala especie 2, designada el disolvente, no son aplicables al soluto y se requiere de un método alternativo. En la figura 12.19 se presenta una gráfica típica de la fugacidad de la fase líquida del soluto, $\hat{f}_1$ contra su fracción mol x_1 a temperatura constante. Esta figura difiere de la figura ll.3 en que la curva que representa $\hat{f}_1$ no se extiende todo el camino hasta x_1 = 1. Así, la posición de f_1, la fugacidad de la fase líquida de la especie pura 1, no se ha establecido, y la línea que representa la regla de Lewis/Randall no se puede dibujar. La línea tangente al origen, que representa la ley de Henry (sección 1 1 . 1), proporciona información alternativa. Recuérdese que la pendiente de la línea tangente es la constante de Henry, definida por la ecuación (11.2). Así,

$$k_1 \equiv \lim_{x_1 \to 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} \tag{12.33}$$

La constante de Henry es una función fuertemente dependiente de la temperatura, pero sólo depende débilmente de la presión. A pesar de ello, nótese que la definición de k_1 es para la temperatura Ta la presión de EVL, para $x_1 \to 0$, es decir, la presión del vapor del disolvente puro P_2^{sat}.

El coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita es

$$\lim_{x_1 \to 0} \gamma_1 = \lim_{x_1 \to 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{1}{f_1} \lim_{x_1 \to 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1}$$

En vista de la ecuación (12.33), se convierte en $\gamma_1^\infty = k_1/f_1$, o

$$f_1 = \frac{k_1}{\gamma_1^\infty} \tag{12.34}$$

en donde γ_1^∞ representa el valor de dilución al infinito del coeficiente de actividad del soluto. Como ambas k_1 y γ_1^∞ son evaluadas a P_2^{sat}, esta presión también sc aplica a f_1. No obstante, el efecto de P sobre la fugacidad de una fase líquida, dada por un factor de Poynting, es muy pequeño, y para fines prácticos a menudo se puede despreciar. Debido a que para EVL $\hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = \hat{f}_1$, el coeficiente de actividad del soluto está dado por

$$\gamma_1 \equiv \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{y_1 P \hat{\phi}_1}{x_1 f_1}$$

Así,

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P \hat{\phi}_1 \gamma_1^\infty}{x_1 k_1} \tag{12.35}$$

Para el disolvente, esta ecuación toma el lugar de las ecuaciones (12.1) y (12.2).

Al aplicarla a un cálculo de P BURBUJA para un sistema binario, esta ecuación se escribe como

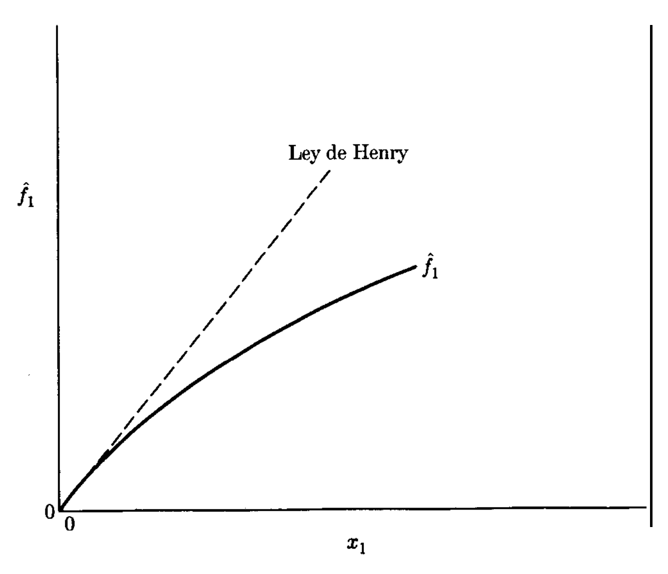


Figura 12.19: Gráfica de la fugacidad del soluto $\hat{f}_1$ contra x_1.

$$y_1 = \frac{x_1(\gamma_1/\gamma_1^\infty)k_1}{\hat{\phi}_1 P} \tag{12.36}$$

Para el disolvente, la especie 2, la ecuación (12.9) se convierte en

$$y_2 = \frac{x_2\gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2 P} \tag{12.37}$$

Dado que $y_1 + y_2 = 1$

$$P = \frac{x_1(\gamma_1/\gamma_1^\infty)k_1}{\hat{\phi}_1} + \frac{x_2\gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2} \tag{12.38}$$

Nótese que la misma correlación que se proporciona para la evaluación de γ_i también permite la evaluación de γ_1^∞.

Como ejemplo sencillo, considere un sistema para el cual

$$\frac{G^E}{RT} = Bx_1x_2 \qquad \hat{\phi}_1 = 1.0 \qquad \Phi_2 = 1.0$$

Entonces, por las ecuaciones (11.12),

$$\gamma_1 = \exp\,(Bx_2^2) \qquad \gamma_2 = \exp\,(Bx_1^2)$$

Y

$$\gamma_1^\infty = \exp\,(B) \qquad \text{y} \qquad (\gamma_1/\gamma_1^\infty) = \exp\,[B(x_2^2 - 1)]$$

La ecuación (12.38) se convierte en

$$P = x_1k_1\exp\,[B(x_2^2 - 1)] + x_2P_2^{sat}\exp\,[Bx_1^2]$$

y por la ecuación (12.36), se tiene

$$y_1 = \frac{x_1k_1\exp\,[B(x_2^2 - 1)]}{P}$$

Por comparación, si la presión del vapor de la especie 1 fuera conocida, la formulación resultante podría ser

$$P = x_1P_1^{sat}\exp\,[Bx_2^2] + x_2P_2^{sat}\exp\,[Bx_1^2]$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat} \exp[B x_2^2]}{P}$$

La única diferencia en los datos que se ingresan para las dos formulaciones es que la constante de Henry se requiere, para la especie 1, en el primer caso, en tanto que la presión de vapor de la especie 1 aparece en la última.

Queda el problema de encontrar la constante de Henry a partir de los datos disponibles de EVL. Para el equilibrio,

$$\hat{f}_1 = \hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = y_1 P \hat{\phi}_1$$

La división por x_1 da

$$\frac{\hat{f}_1}{x_1} = P\hat{\phi}_1 \frac{y_1}{x_1}$$

La constante de Henry se define como el límite, a medida que $x_1 \rightarrow 0$, de la relación a la izquierda; por consiguiente,

$$k_1 = P_2^{sat} \hat{\phi}_1^{\infty} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{y_1}{x_1}$$

El valor limitante de y_1/x_1 se puede encontrar graficando y_1/x_1 contra x_1 y extrapolando a cero.

PROBLEMAS

Las soluciones de algunos de los problemas de este capítulo requieren que se conozcan las presiones de vapor, como función de la temperatura, para las especies que constituyen los sistemas en EVL. La tabla que se presenta enlista los valores que son parámetros para la ecuación de Antoine,

$$\ln P^{sat}/\text{kPa} = A - \frac{B}{t/^{\circ}\text{C} + C}$$

	A	*B*	*C*
Acetato de metilo	14.4015	2 739.17	223.12
Acetona	14.3916	2 795.82	230.00
Acetonitrilo	14.7258	3 271.24	241.85
Agua	16.2620	3 799.89	226.35
Benceno	13.8594	2 773.78	220.07
Clorobenceno	13.9926	3 295.12	217.55

	A	B	C
1-Clorobutano	13.9600	2 826.26	224.10
1,4-Dioxano	16.2620	3 799.89	226.35
Etanol	16.6758	3 674.49	226.45
Etilbenceno	14.0045	3 279.47	213.20
n-Heptano	13.8587	2 991.32	216.64
Metano1	16.5938	3 644.30	239.76
n-Pentano	13.8183	2 477.07	233.21
l-Propano1	16.0692	3 448.66	204.09
Tolueno	14.0098	3 103.01	219.79

12.1. Suponiendo que la ley de Raoult sea válida, prepare un diagrama Pxy para una temperatura de 90°C y un diagrama txy para una presión de 90 kPa, para uno de los siguientes sistemas:

a) Benceno(1)/etilbenceno(2).

b) 1-Clorobutano(1)/clorobenceno(2).

12.2. Suponiendo que la ley de Raoult se aplica al sistema n-pentano(1)/n-heptano(2),

a) ¿Cuáles son los valores de x_1 y y_1 a $t = 55$°C y $P = \frac{1}{2}(P_1^{sat} + P_2^{sat})$? Para estas condiciones, grafique la fracción del sistema que es vapor V contra composición general z_1.

b) Para $t = 55$°C y $z_1 = 0.5$, trace una gráfica de P, x_1 y y_1 contra V.

12.3. Trabaje el problema 12.2 para uno de los siguientes:

a) t = 65°C; b) t = 75°C; c) t = 85°C; d) t = 95°C.

12.4. Una mezcla líquida de ciclohexano(1)/fenol(2), para la cual x_1 = 0.6, está en equilibrio con su vapor a 144°C. Determine la presión P en equilibrio y la composición y_1 del vapor a partir de la información siguiente:

- $G^E/RT = A(T)\ x_1x_2$.
- A 144°C, P_1^{sat} = 75.20 y P_2^{sat} = 31.66 kPa.
- El sistema forma un azeótropo a 144°C para el cual $x_1^{az} = y_1^{az}$ = 0.294.

12.5. Un sistema binario de las especies 1 y 2 consiste en fases de vapor y de líquido en equilibrio a la temperatura T. La fracción mol general de la especie 1 en el sistema es z_1 = 0.65. Ala temperatura T,

- P_1^{sat} = 32.27 kPa.
- P_2^{sat} = 73.14 kPa.
- $G^E/RT = 0.67\ x_1x_2$.

Suponiendo la validez de la ecuación (12.20),

a) ¿Sobre qué intervalo de presiones el sistema puede existir como dos fases, a las T y z_1 dadas?

b) Para una fracción mol de la fase líquida x_1 = 0.75, ¿cuál es la presión P y qué fracción molar V del sistema es vapor?

c) Muestre si el sistema exhibe, o no, un azeótropo.

12.6. Para el sistema etanoato de etilo(1)/n-heptano(2) a 343.15 K,

- P_1^{sat} = 79.8 kPa.
- P_2^{sat} = 40.5 kPa.
- $G^E/RT = 0.95\, x_1x_2$.

Suponiendo la validez de la ecuación (12.20),

a) Haga un cálculo de P BURBUJA para T = 343.15 K, x_1 = 0.05.

b) Haga un cálculo P ROCÍO para T = 343.15 K, y_1 = 0.05.

c) ¿Cuál es la composición del azeótropo y la presión a T = 343.15 K?

d) Vuelva a trabajar a), pero suponga que la ley de Henry es valida para la especie 1, y suponga la regla de Lewis/Randall para la especie 2.

12.7. Un sistema binario de las especies 1 y 2 consiste en fases de vapor y de líquido en equilibrio a la temperatura T, para la cual

- P_1^{sat} = 1.24 bar.
- P_2^{sat} = 0.89 bar.
- $G^E/RT = 1.8\, x_1x_2$.

Suponiendo la validez de la ecuación (12.20),

a) ¿Para qué intervalo de valores de la fracción mol *general*, z_1, puede existir este sistema de dos fases con una fracción mol *líquida* x_1 = 0.65?

b) ¿Cuál es la presión P y la fracción mol del vapor y_1, dentro de este intervalo?

c) ¿Cuáles son la presión y la composición del azeótropo a la temperatura T?

12.8. La energía de Gibbs en exceso para el sistema cloroformo(1)/etanol(2), a 55°C, está bien representada por la ecuación de Margules, escrita aquí como:

$$G^E/RT = (1.42x_1 + 0.59x_2)x_1x_2$$

Las presiones de vapor del cloroformo y el etanol a 55” son

- P_1^{sat} = 82.37 kPa.
- P_2^{sat} = 37.31 kPa.

a) Suponiendo la validez de la ecuación (12.20), haga cálculos para P-BURBUJA a 55°C para las fracciones mol de la fase líquida de 0.25, 0.50 y 0.75.

b) Por comparación, repita los cálculos utilizando las ecu aciones (12.1) y (12.2) con coeficientes viriales:

- B_{11} = -963 $cm^3\,mol^{-1}$.
- B_{22} = -1 523 $cm^3\,mol^{-1}$.
- B_{12} = 52 $cm^3\,mol^{-1}$.

12.9. Para el sistema acetona(1)/metanol(2), una mezcla de vapor, para la cual $z_1 = 0.75$ y $z_2 = 0.25$, es enfriada a la temperatura T en la región de dos fases y fluye en una cámara de separación a una presión de 1 bar. Si la composición del producto líquido debe ser $x_1 = 0.50$, ¿cuál es el valor que se requiere de T, y cuál es el valor de y_1? Para las mezclas líquidas de este sistema a una buena aproximación

$$G^E/RT = 0.64x_1x_2$$

12.10. La siguiente es una regla de dedazo: Para un sistema binario en EVL a baja presión, la fracción mol y_1 de la fase de vapor en equilibrio, correspondiente a una mezcla líquida equimolar, es aproximadamente

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}}{P_1^{sat} + P_2^{sat}}$$

en donde P_i^{sat} es la presión de vapor de una especie pura. Claramente, esta ecuación es válida si se aplica la ley de Raoult. Pruebe que también es válida para el EVL descrito por la ecuación (12.20) cuando $G^E/RT = Ax_1x_2$.

Los problemas 12.10-12.21 siguientes requierenvalores de parámetro para la ecuación de Wilson o NRTL, para los coeficientes de actividad en la fase líquida. La tabla siguiente da valores de parámetros para ambas ecuaciones. Los parámetros a_{12}, a_{21}, b_{12} y b_{21} tienen unidades de cal mol^{-1}, y V_1 y V_2 tienen unidades de $cm^3\ mol^{-1}$. Los valores son los recomendados por Gmehling *et al. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry* Data *Series*, vol. 1, partes la, 1b, 2c y 2e, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1981-1988.

Sistema	V_1 / V_2	Ecuación de Wilson a_{12}	a_{21}	Ecuación NRTL b_{12}	b_{21}	α
Acetona(1)	74.05	291.27	1448.01	631.05	1 197.41	0.5343
Agua(2)	18.07					
Metanol(1)	40.73	107.38	469.55	-253.88	845.21	0.2994
Agua(2)	18.07					
1-Propanol(1)	75.14	775.48	1351.90	500.40	1636.57	0.5081
Agua(2)	18.07					
Agua(1)	18.07	1 696.98	-219.39	715.96	548.90	0.2920
1,4-Dioxano	85.71					
Metanol(1)	40.73	504.31	196.75	343.70	314.59	0.2981
Acetonitrilo(2)	66.30					
Acetona(1)	74.05	-161.88	583.11	184.70	222.64	0.3084
Metanol(2)	40.73					
Acetato de metilo(l)	79.84	-31.19	813.18	381.46	346.54	0.2965
Metanol(2)	40.73					
Metanol(1)	40.73	1 734.42	183.04	730.09	1 175.41	0.4743
Benceno(2)	89.41					
Etanol(1)	58.68	1 556.45	210.52	713.57	1 147.86	0.5292
Tolueno(2)	106.85					

12.11. Para uno de los sistemas binarios enlistados en la tabla anterior, basándose en la ecuación de Wilson, haga los cálculos siguientes:

a) P BURBUJA: t = 60°C, x_1 = 0.3.

b) P ROCÍO: t = 60°C, y_1 = 0.3.

c) Evaporación instantánea P, T: t = 60°C, $P = \frac{1}{2}(P_{burbuja} + P_{rocío})$, z_1 = **0.3.**

d) Si existe un azeótropo a t = 60°C, encuentre P^{az} y x_1^{az} = y;“.

12.12. Trabaje el problema anterior para la ecuación NRTL.

12.13. Para uno de los sistemas binarios enlistados en la tabla anterior, basándose en la ecuación de Wilson, haga los cálculos siguientes:

a) T BURBUJA: P = 101.33 kPa, x_1 = 0.3.

b) T ROCÍO: P = 101.33 kPa, y_1 = 0.3.

c) Evaporación instantánea P, T: P = 101.33 kPa, $T = \frac{1}{2}(T_{burbuja} + T_{rocío})$, z_1 = 0.3.

d) Si existe un azeótropo a P = 101.33 kPa, encuentre T^{az} y x_1^{az} = y;“.

12.14. Trabaje el problema precedente para la ecuación NRTL.

12.15. Para uno de los sistemas binarios enlistados en la tabla precedente, basándose en la ecuación de Wilson, prepare un diagrama Pxy para t = 60°C.

12.16. Para uno de los sistemas binarios enlistados en la tabla precedente, basándose en la ecuación de Wilson, prepare un diagrama txy para P = 101.33 kPa.

12.17. Para uno de los sistemas binarios enlistados en la tabla precedente, basándose en la ecuación NRTL, prepare un diagrama Pxy para t = 60°C.

12.18. Para uno de los sistemas binarios enlistados en la tabla precedente, basándose en la ecuación NRTL, prepare un diagrama txy para P = 101.33 kPa.

12.19. Para el sistema acetona(1)/metanol(2)/agua(3), basándose en la ecuación de Wilson, haga los cálculos siguientes:

a) P BURBUJA: t = 65°C, x_1 = 0.3, x_2 = 0.4.

b) P ROCÍO: t = 65°C, y_1 = 0.3, y_2 = 0.4.

c) Evaporación instantánea P, T: t = 65°C, $P = \frac{1}{2}(P_{burbuja} + P_{rocío})$, z_1 = 0.3, z_2 = 0.4.

12.20. Trabaje el problema anterior para la ecuación NRTL.

12.21. Para el sistema acetona(1)/metanol(2)/agua(3), basándose en la ecuación de Wilson, haga los cálculos siguientes:

a) T BURBUJA: P = 101.33 kPa, x_1 = 0.3, x_2 = 0.4.

b) T ROCÍO: P = 101.33 kPa, y_1 = 0.3, y_2 = 0.4.

c) Evaporación instantánea P, T: P = 101.33 kPa, $T = \frac{1}{2}(T_{burbuja} + T_{rocío})$, z_1 = **0.3**, z_2 = 0.2.

12.22. Trabaje el problema anterior para la ecuación NRTL.

12.23. Para un sistema binario, la energía de Gibbs en exceso de la fase líquida está dada por una ecuación de la forma $G^E/RT = Ax_1x_2$, en donde A es una función sólo de la temperatura. Asumiendo la validez de la ecuación (12.20), demuestre que

a) La volatilidad relativa de la especie 1 a la especie 2, a dilución infinita de la especie 1, está dada por

$$\alpha_{12}(x_1 = 0) = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} (\exp A)$$

b) La constante de Henry para la especie 1 está dada por

$$k_1 = P_1^{sat} (\exp A)$$

c) A toda temperatura para la cual existe un azeótropo, la composición azeotrópica x_1^{az} y la presión azeotrópica P^{az} se relacionan por

$$\frac{1}{x_1^{az}} = 1 + \left[\frac{\ln(P^{az}/P_1^{sat})}{\ln(P^{az}/P_2^{sat})}\right]^{1/2}$$

12.24. La energía de Gibbs en exceso, para los sistemas binarios que consisten en líquidos no muy disímiles en naturaleza química, está representada con una aproximación razonable por la ecuación

$$G^E/RT = Ax_1x_2$$

en donde A es sólo una función de la temperatura. Para tales sistemas, con frecuencia se observa que la relación de las presiones de vapor de las especies puras es casi constante en un intervalo considerable de temperatura. Permita que esta relación sea r y determine el intervalo de valores de A, expresados como función de r, para los cuales no puede existir un azeótropo. Suponga que la fase de vapor es un gas ideal.

12.25. Una solución binaria concentrada que contiene principalmente la especie 2 (pero $x_2 \neq 1$) está en equilibrio con una fase de vapor que contiene ambas especies 1 y 2. La presión de este sistema de dos fases es 1 bar; la temperatura es 25°C. Iniciando con la ecuación (10.44), determine a partir de los datos siguientes una buena estimación de x_1 y y_1.

$$K_1 = 200 \text{ bar} \qquad P_2^{sat} = 0.10 \text{ bar}$$

Defina y justifique todas las suposiciones.

12.26. Un sistema formado por metano(l) y un aceite ligero(2) a 200 K y 30 bar consiste en una fase de vapor que contiene 95 porciento mol de metano y una fase líquida que contiene aceite y metano disuelto. La fugacidad del metano está dada por la ley de Henry y, a la temperatura de interés, la constante de Henry es k_1 = 200 bar. Estableciendo cualesquiera suposiciones, estime la fracción mol en equilibrio de metano en la fase líquida. El segundo coeficiente virial del metano puro a 200 K es -105 $cm^3\ mol^{-1}$.

12.27. Suponga que los tres últimos puntos de datos (incluyendo el valor de P_1^{sat}) de la tabla ll. 1 no se pueden medir. A pesar de ello, se requiere una correlación basada en los restantes puntos de datos. Suponiendo la validez de la ecuación (12.20), la (12.38) se puede escribir como

$$P = x_1(\gamma_1/\gamma_1^{\infty})k_1 + x_2\gamma_2 P_2^{sat}$$

La reducción de datos se puede basar en el método de Barker, por ejemplo, minimizando la suma de los cuadrados de los residuales entre los valores experimentales de **P** y los valores predichos por esta ecuación (vea el ejemplo 11.1). Suponga que los coeficientes de actividad se pueden representar adecuadamente por la ecuación de Margules.

a) Demuestre que $\ln(\gamma_1/\gamma_1^{\infty}) = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] - A_{12}$.

b) Encuentre un valor para la constante de Henry k_1.

c) Determine valores para los parámetros A_{12} y A_{21} por el método de Barker.

d) Encuentre valores para δy_1 para los puntos de datos.

¿Cómo se puede hacer la regresión para minimizar la suma de los cuadrados de los residuales a G^E/RT, incluyendo así los valores y_1 en el proceso de reducción de datos?

12.28. Suponga que los primeros tres puntos de datos (incluyendo el valor de P_2^{sat}) de la tabla ll. 1 no se pueden medir. A pesar de ello, se requiere una correlación basada en los restantes puntos de datos. Suponiendo la validez de la ecuación (12.20), la ecuación (12.38) se puede escribir

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2(\gamma_2/\gamma_2^{\infty})k_2$$

La reducción de datos se puede basar en el método de Barker, es decir, minimizando la suma de cuadrados de los residuales entre los valores experimentales de **P y** los valores predichos por esta ecuación (véase el ejemplo 11.1). Suponga que los coeficientes de actividad se pueden representar adecuadamente por la ecuación de Margules.

a) Demuestre que $\ln(\gamma_2/\gamma_2^{\infty}) = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] - A_{21}$.

b) Encuentre el valor para la constante de Henry k_2.

c) Determine valores para los parámetros A_{12} **y** A_{21} por el método de Barker.

d) Encuentre valores para δy_1 para los puntos de datos.

¿Cómo se puede hacer la regresión para minimizar la suma de cuadrados de los residuales a G^E/RT, incluyendo así los valores y_1 en el proceso de reducción de datos?

12.29. Trabaje el problema 12.27 con el conjunto de datos de la tabla 11.3.

12.30. Trabaje el problema 12.28 con el conjunto de datos de la tabla 11.3.

CAPÍTULO 13

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y EVL A PARTIR DE LAS ECUACIONES DE ESTADO

Como se explicó en el capítulo 3, las ecuaciones de estado proporcionan descripciones concisas del comportamiento *PVT* de los fluidos puros. La única ecuación de estado que se ha utilizado extensamente es la ecuación virial de dos términos

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \qquad (3.31)$$

adecuada para gases a presiones hasta de varios bars. En forma reducida, para gases puros, esta ecuación lleva a las correlaciones generalizadas para Z [ecuaciones (3.47) y (3.48)], H^R [ecuación (6.62)], S^R [ecuación (6.63)] y ϕ [ecuación (10.64)]. Cuando se amplía a mezclas de gases, produce una expresión general para ϕ_i [ecuación (12.4)], la cual es útil para cálculos de EVL a bajas presiones.

En este capítulo, se presenta primero un tratamiento general de los cálculos de las propiedades termodinámicas de los fluidos y de las mezclas de fluidos a partir de las ecuaciones de estado. Entonces se describe la utilización de una ecuación de estado para cálculos de EVL. El método gama/fi para EVL (capítulo 12) encuentra uso principalmente donde las presiones no pasan de pocos bars. Una ecuación de estado, aplicada a las fases líquida y de vapor, proporciona un método alternativo, válido para presiones elevadas.

13.1 Propiedades de los fluidos a partir de las ecuaciones viales de estado

Las ecuaciones de estado escritas para mezclas de fluidos son exactamente las mismas que las ecuaciones de estado presentadas, para fluidos puros, en las secciones 3.4 y 3.5. La información adicional necesaria para la aplicación a mezclas es la dependencia en función de la composición de los parámetros. Para las ecuaciones viriales, que se aplican sólo a los gases, esta dependencia está dada por ecuaciones exactas provenientes de la mecánica estadística. La expresión para B, el segundo coeficiente virial, es

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \tag{10.65}$$

Como se indica en la sección 10.7, se dispone de métodos generalizados para la evaluación de las B_{ij}. Para una mezcla binaria, la ecuación (10.65) se reduce a

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \tag{10.66}$$

El tercer coeficiente virial C se expresa como

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk} \tag{13.1}$$

en donde las C con los mismos subíndices son iguales, sin importar el orden. Para una mezcla binaria, la ecuación (13.1) se convierte

$$C = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222} \tag{13.2}$$

Aquí, C_{111} y C_{222} son los terceros coeficientes viriales para las especies puras 1 y 2, mientras que C_{112} y C_{122} son coeficientes cruzados. Las correlaciones generales que se han publicado para los terceros coeficientes viriales[1] se basan en datos experimentales muy limitados. Consistentes con las reglas de mezclado de las ecuaciones (10.65) y (13.1), las derivadas de la temperatura de B y de C se dan exactamente por

$$\frac{dB}{dT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT} \tag{13.3}$$

[1] R. de Santis y B. Grande, *AIChE J.*, vol. 25, pp. 931-938, 1979; H. Orbey y J. H. Vera, *ibid.*, vol. 29, pp. 107-113, 1983.

Y

$$\frac{dC}{dT}=\sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k \frac{dC_{ijk}}{dT} \tag{13.4}$$

Como se explicó en las secciones 10.6 y 10.7, las propiedades residuales se calculan fácilmente a partir de ecuaciones de estado. Según la ecuación (6.44), aplicable a los fluidos de composición constante,

$$\frac{G^R}{RT}=\int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T,\ x \text{ constantes}) \tag{13.5}$$

Cuando el factor de compresibilidad está dado por la ecuación virial de dos términos,

$$Z-1=\frac{BP}{RT} \tag{3.31}$$

La ecuación (13.5) da entonces

$$\frac{G^R}{RT}=\frac{BP}{RT} \tag{13.6}$$

De acuerdo con la ecuación (10.54),

$$\frac{H^R}{RT}=-T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P,x}=-T\left(\frac{P}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\frac{dB}{dT}-\frac{B}{T^2}\right)$$

o bien

$$\frac{H^R}{RT}=\frac{P}{R}\left(\frac{B}{T}-\frac{dB}{dT}\right) \tag{13.7}$$

La sustitución de las ecuaciones (13.6) y (13.7) dentro de la ecuación (6.43) da

$$\frac{S^R}{R}=-\frac{P}{R}\frac{dB}{dT} \tag{13.8}$$

La evaluación de las entalpías y entropías residuales mediante las ecuaciones (13.7) y (13.8) es clara para los valores dados de T, P y de composición, siempre y cuando

se tengan los datos suficientes para evaluar B y dB/dT por medio de las ecuaciones (10.65) y (13.3). El intervalo de aplicabilidad de estas ecuaciones es el mismo que para la ecuación (3.31), como se explicó en la sección 3.4.

Los valores que se requieren de B_{ij} en la ecuación (10.65) se pueden determinar a partir de la correlación generalizada para los segundos coeficientes viriales, de acuerdo con la ecuación

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}(B^0 + \omega_{ij}B^1) \tag{10.70}$$

en donde B^0 y B^1 se dan por medio de las ecuaciones (3.50) y (3.51), y ω_{ij}, T_{cij} y P_{cij} se desprenden de las reglas de combinación de las ecuaciones (10.71) a la (10.75). Al diferenciar la ecuación (10.70), se obtiene como resultado una ecuación para dB_{ij}/dT, con la cual se determinan los valores requeridos en la ecuación (13.3):

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}\left(\frac{dB^0}{dT} + \omega_{ij}\frac{dB^1}{dT}\right)$$

o bien

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{R}{P_{cij}}\left(\frac{dB^0}{dT_{rij}} + \omega_{ij}\frac{dB^1}{dT_{rij}}\right) \tag{13.9}$$

en donde $T_{rij} = T/T_{cij}$. Las derivadas dB^0/dT_{rij} y dB^1/dT_{rij} se dan como funciones de la temperatura reducida mediante las ecuaciones (6.64) y (6.65).

Ejemplo 13.1 Estimar V, H^R y S^R para una mezcla equimolar de metil etil cetona(1) y tolueno(2) a 50°C y 25 kPa.

SOLUCIÓN Los datos que se requieren se dan en el ejemplo 10.8, junto con los valores calculados de las B_{ij}. Además, se necesitan los valores de dB_{ij}/dT. Supóngase en la ecuación (10.72) que todas las $k_{ij} = 0$. Los valores de T_{rij} junto con dB^0/dT_{rij}, dB^1/dT_{rij} y dB_{ij}/dT, calculados para cada par de ij por medio de las ecuaciones (6.64), (6.65) y (13.9), son como sigue:

ij	T_{rij}	dB^0/dT_{rij}	dB^1/dT_{rij}	dB_{ij}/dT cm^3 mol^{-1} K^{-1}
11	0.603	2.515	10.020	11.643
22	0.546	3.255	16.793	15.315
12	0.574	2.858	12.948	13.391

Con valores de B_{ij} calculados en el ejemplo 10.8 y valores de dB_{ij}/dT calculados aquí, las ecuaciones (10.66) y (13.3) dan

$$B = (0.5)^2(-1\,387) + (2)(0.5)(0.5)(-1\,611) + (0.5)^2(-1\,860) = -1\,617 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$dB/dT = (0.5)^2(11.643) + (2)(0.5)(0.5)(13.391) + (0.5)^2(15.315) = 13.435 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La sustitución de estos valores en las ecuaciones (3.31), (13.7) y (13.8) dan para $T = 323.15$ K y $P = 25$ kPa:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{(-1\,617)(25)}{(8\,314)(323.15)} = 0.9850$$

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R}\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right) = \frac{25}{8\,314}\left(\frac{-1\,617}{323.15} - 13.435\right) = -0.05545$$

$$\frac{S^R}{R} = -\frac{P}{R}\frac{dB}{dT} = \frac{-25}{8\,314}(13.435) = -0.04040$$

A partir de estos valores, se encuentra

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.9850)(8\,314)(323.15)}{25} = 105\,850 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$H^R = (-0.05545)(8.314)(323.15) = -149.0 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S^R = (-0.04040)(8.314) = -0.3359 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Dado que la ecuación (3.31) expresa Z como una función de P y T, las operaciones matemáticas de las ecuaciones (13.5) y (10.54) se llevan a cabo fácilmente. Sin embargo, cuando la ecuación de estado expresa Z como una función de V y T, como es el caso más frecuente, las ecuaciones (13.5) y (10.54) son inapropiadas y se deben transformar de modo que sea V, con preferencia a P, la variable independiente. Esto se logra mediante la aplicación de la ecuación general $PV = ZRT$. La diferenciación a T constante da

$$P\,dV + V\,dP = RT\,dZ \qquad (T \text{ constante})$$

la cual se puede escribir como

$$\frac{dP}{P} = \frac{dZ}{Z} - \frac{dV}{V} \qquad (T \text{ constante})$$

La sustitución en la ecuación (13.5) lleva a

$$\boxed{\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln Z - \int_\infty^V (Z-1)\frac{dV}{V}} \qquad (13.10)$$

La ecuación correspondiente para H^R se deduce a partir de la ecuación (6.40) la cual, de acuerdo con la ecuación (6.38), se puede escribir

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = (Z-1)\frac{dP}{P} - \frac{H^R}{RT^2}dT$$

Por división entre dT, restricción a V constante y reacomodo, ésta cambia a

$$\frac{H^R}{RT^2} = \frac{Z-1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_V$$

La diferenciación de $P = ZRT/V$ proporciona la primera derivada a la derecha, y la diferenciación de la ecuación (13.10) proporciona la segunda. La sustitución conduce a

$$\boxed{\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V}} \qquad (13.11)$$

La entropía residual se encuentra a partir de la ecuación (6.43).

Cuando se da Z por la ecuación virial de tres términos,

$$Z - 1 = \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \qquad (3.33)$$

Las ecuaciones (13.10) y (13.11) se convierten en

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{2B}{V} + \frac{(3/2)C}{V^2} - \ln Z \qquad (13.12)$$

$$\frac{H^R}{RT} = T\left[\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right)\frac{1}{V} + \left(\frac{C}{T} - \frac{1}{2}\frac{dC}{dT}\right)\frac{1}{V^2}\right] \qquad (13.13)$$

La aplicación de estas ecuaciones, útiles para gases a presiones moderadas, requieren los valores de todas las B_{ij}, C_{ijk} y sus derivadas con respecto a la temperatura para sustituirlas en las ecuaciones (10.65), (13.1), (13.3) y (13.4).

13.2 Propiedades de los fluidos a partir de ecuaciones cúbicas de estado

Como se explicó en la sección 3.5 y se ilustró por la figura 3.12, las ecuaciones de estado que son cúbicas en volúmenes molares pueden describir el comportamiento de ambas fases líquida y de vapor de los fluidos puros.

La aplicación de estas ecuaciones a las mezclas requieren que los parámetros de la ecuación de estado se expresen como funciones de la composición. No hay una teoría exacta semejante a la de las ecuaciones viriales que prescriba esta dependencia de la composición, la cual de preferencia se impone por *reglas* de **mezclado** empíricas. Para la ecuación de Redlich/Kwong,

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)} \tag{3.35}$$

las reglas de mezclado que se han encontrado con uso frecuente son:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \tag{13.14}$$

con $a_{ij} = a_{ji}$, y

$$b = \sum y_i b_i \tag{13.15}$$

Las a_{ij} son de dos tipos: los parámetros para especies puras (subíndices iguales) y los parámetros de interacción (subíndices diferentes). Las b_i son parámetros para las especies puras.

Un procedimiento para la evaluación de los parámetros es una generalización de las ecuaciones (3.40) y (3.41):

$$a_{ij} = \frac{0.42748R^2T_{cij}^{2.5}}{P_{cij}} \tag{13.16}$$

Y

$$b_i = \frac{0.08664RT_{ci}}{P_{ci}} \tag{13.17}$$

en donde las ecuaciones (10.72) a la (10.75) sirven para el cálculo de las T_{cij} y las P_{cij}.

La multiplicación de la ecuación de Redlich/Kwong [ecuación (3.35)] por V/RT lleva a su expresión en forma alternativa:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right) \tag{13.18}$$

De modo equivalente,

$$Z - 1 = \frac{h}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right) \tag{13.19}$$

en donde

$$h \equiv \frac{bP}{ZRT} \tag{13.20}$$

Las ecuaciones (13.10) y (13. ll), en combinación con la ecuación (13.19), llevan a

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(1-h)Z - \left(\frac{a}{bRT^{1.5}}\right)\ln(1+h) \tag{13.21}$$

Y

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \left(\frac{3a}{2bRT^{1.5}}\right)\ln(1+h) \tag{13.22}$$

Una vez que se han determinado a y b para las mezclas mediante las ecuaciones (13.14) a la (13.17), entonces, para T y P dadas, se encuentran Z, G^R/RT y H^R/RT por medio de las ecuaciones (13.18) a la (13.22), y S^R/R mediante la ecuación (6.43). El procedimiento requiere la resolución inicial de las ecuaciones (13.18) y (13.20), con frecuencia mediante un esquema iterativo, como se ha tlcscrito en conexión con la ecuación (3.44) para una fase de gas o vapor.

13.3 Propiedades de los fluidos a partir de las correlaciones del tipo Pitzer

Las correlaciones generalizadas del tipo Pitzer proporcionan una alternativa en cuanto al uso de una ecuación cubica de estado para cl cálculo de las propiedades termodinámicas. No obstante, no existe base teórica para una extensión general de estas correlaciones a las mezclas. A pesar de ello, Z, como sc da por

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \tag{3.46}$$

depende de T_r, P_r y ω, y a menudo se obtienen resultados aproximados con parámetros críticos para la mezcla y una regla lineal simple de mezclado para el factor acéntrico. Dado que rara vez se conocen los valores de las propiedades críticas reales T_c y P_c para las mezclas, se hace uso de los pseudoparámetros T_{pc} y P_{pc}, determinados de nuevo por una regla lineal sencilla de mezclado. Así, por definición,

$$T_{pc} = \sum_i y_i T_{c_i} \tag{13.23}$$

$$P_{pc} = \sum_i y_i P_{c_i} \tag{13.24}$$

$$\omega = \sum_i y_i \omega_i \tag{13.25}$$

La temperatura y la presión pseudorreducidas, que remplazan la T_r y P_r, están determinadas por

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} \tag{13.26}$$

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}} \tag{13.27}$$

Así, para una mezcla a T_{pr} y P_{pr} dadas se puede determinar un valor de Z por medio de la ecuación (3.46) y las tablas E.l-E.4, un valor de H^R/RT_{pc} mediante la ecuación (6.60) y las tablas E.5-E.8 y, finalmente, uno de S^R/R por medio de la ecuación (6.61) y de las tablas E.9-E.12.

Ejemplo 13.2 Estime V, H^R y S^R para una mezcla equimolar de dióxido de carbono(1) y propano(2) a 450 K y 140 bar mediante:

a) La ecuación de Redlich/Kwong.
b) Las correlaciones de Lee/Kesler.

SOLUCIÓN a) Los datos requeridos se dan como sigue:

ij	T_{cij}/K	P_{cij}/bar	V_{cij}/cm^3 mol^{-1}	Z_{cij}	ω_{ij}
11	304.2	73.83	94.0	0.274	0.224
22	369.8	42.48	200.0	0.276	0.152
12	335.4	54.62	140.4	0.275	0.188

en donde los valores de la última hilera se calculan mediante las ecuaciones (10.71) a la (10.75) con $k_{12} = 0$. La sustitución de los valores apropiados en las ecuaciones (13.16) y (13.17) da:

ij	a_{ij} /bar cm^6 K$^{1/2}$ mol^{-2}	b_i /cm^3 mol^{-1}
11	64.595 x 10^6	29.68
22	182.923 x 10^6	62.71
12	111.453 x 10^6	

Los parámetros a y b para la mezcla se dan por medio de las ecuaciones (13.14) y (13.15):

$$a = y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22}$$

$$= (0.5)^2(64.595 \times 10^6) + (2)(0.5)(0.5)(111.453 \times 10^6)$$

$$+ (0.5)^2(182.923 \times 10^6)$$

$$a = 117.61 \times 10^6 \text{ bar cm}^6 \text{ K}^{1/2} \text{ mol}^{-2}$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 = (0.5)(29.68) + (0.5)(62.71)$$

$$b = 46.195 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

La magnitud adimensional $a/bRT^{1.5}$ se evalúa como

$$\frac{a}{bRT^{1.5}} = \frac{117.61 \times 10^6}{(46.195)(83.14)(450)^{1.5}} = 3.2079$$

En forma similar,

$$\frac{bP}{RT} = \frac{(46.195)(140)}{(83.41)(450)} = 0.17286$$

Por lo tanto, la ecuación (13.18) se convierte en

$$Z = \frac{1}{1-h} - 3.2079\left(\frac{h}{1+h}\right)$$

y la ecuación (13.20) da

$$h = \frac{0.17286}{Z}$$

La resolución para Z y h produce

$$Z = 0.6918 \quad \text{y} \quad h = 0.2499$$

Por consiguiente, el volumen molar es

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.6918)(83.14)(450)}{140} = 184\ 9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ecuación (13.21),

$$\frac{G^R}{RT} = 0.6918 - 1 - \ln[(0.7501)(0.6918)] - 3.2079 \text{ lN } 1.2499 = -0.3678$$

Por medio de la ecuación (13.22),

$$\frac{H^R}{RT} = 0.6918 - 1 - (1.5)(3.2079) \text{ lN } 1.2499 = -1.382$$

de donde

$$H^R = (-1.382)(8.314)(450) = -5\ 170 \text{ J mol}^{-1}$$

Según la ecuación (6.43),

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} = -1.382 + 0.368 = -1.014$$

de donde

$$S^R = (-1.014)(8.314) = -8.43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

b) Las constantes pseudocríticas se encuentran mediante las ecuaciones (13.23) y (13.24):

$$T_{pc} = y_1 T_{c11} + y_2 T_{c22} = (0.5)(304.2) + (0.5)(369.8) = \mathbf{337.0} \text{ K}$$

Y

$$P_{pc} = y_1 P_{c11} + y_2 P_{c22} = (0.5)(73.83) + (0.5)(42.48) = 58.15 \text{ bar}$$

Por consiguiente,

$$T_{pr} = \frac{450}{337.0} = \mathbf{1.335} \qquad y \qquad P_{pr} = \frac{140}{58.15} = \mathbf{2.41}$$

Los valores de Z^0 y Z^1, a partir de las tablas E.2 y E.4, a estas condiciones reducidas son:

$$Z^0 = 0.682 \qquad \text{y} \qquad Z^1 = 0.205$$

Con ω dada por

$$\omega = y_1\omega_1 + y_2\omega_2 = (0.5)(0.224) + (0.5)(0.152) = 0.188$$

se aplica la ecuación (3.46):

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.682 + (0.188)(0.205) = 0.721$$

de lo cual,

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.721)(83.14)(450)}{140} = 192.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Similarmente, a partir de las tablas E .6 y E .8,

$$\left(\frac{H^R}{RT_{pc}}\right)^0 = -1.77 \qquad \left(\frac{H^R}{RT_{pc}}\right)^1 = -0.15$$

La sustitución en la ecuación (6.60) da

$$\frac{H^R}{RT_{pc}} = -1.77 + (0.188)(-0.15) = -1.80$$

de donde

$$H^R = (8.314)(337.0)(-1.80) = -5\,040 \text{ J mol}^{-1}$$

Mediante las tablas E. 10 y E. 12 y la ecuación (6.61),

$$\frac{S^R}{R} = -0.98 + (0.188)(-0.28) = -1.03$$

de donde

$$S^R = (8.314)(-1.03) = -8.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

13.4 EVL a partir de ecuaciones cúbicas de estado

En la sección 10.6 se demostró que las fases a las mismas T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie es la misma en todas las fases. Para EVL, este requerimiento se escribe

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (10.44)$$

Una forma alternativa de la ecuación (10.44) es el resultado de la introducción del coeficiente de fugacidad, como se define mediante la ecuación (10.47):

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i P \hat{\phi}_i^l$$

0 sea,

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i \qquad (i = 1,2, \ldots, N) \tag{13.28}$$

Para el caso especial de las especies puras i, se convierte en

$$\phi_i^v = \phi_i^l \tag{13.29}$$

una relación ya expresada por medio de la ecuación (10.40).

Presiones de vapor para una especie pura

Considérese la primera aplicación de la ecuación (13.29) a una ecuación de estado para el cálculo de la presión de vapor de saturación o de equilibrio de la especie pura i a temperatura T dada.

Como se explicó en la sección 3.5 con respecto a las ecuaciones cúbicas de estado para especies puras, una isoterma subcrítica en un diagrama PV que presenta una transición suave de la región líquida a la de vapor se muestra por la curva identificada $T_2 < T_c$ en la figura 3.12. Tácitamente se ha supuesto en esta explicación un conocimiento independiente de la presión de vapor en equilibrio a esta temperatura. En efecto, este valor está implícito en la ecuación de estado. Se reproduce en la figura 13.1 la isoterma subcrítica de la figura 3.12, sin alguna indicación de la localización de la presión en equilibrio P_i^{sat}. *No* obstante, queda claramente entre las presiones P' y P'' que se muestran en la figura.

El criterio de equilibrio expresado por la ecuación (13.29) se puede escribir

$$\ln \phi_i^l - \ln \phi_i^v = 0 \tag{13.30}$$

El coeficiente de fugacidad de un líquido o un vapor puro es una función tanto de su temperatura como de su presión. Para un líquido o vaporsaturado, la presión en equilibrio es P_i^{sat}. Por lo tanto, la ecuación (13.30) expresa implícitamente la relación funcional,

$$g(T, P_i^{sat}) = 0$$

o bien

$$P_i^{sat} = f(T)$$

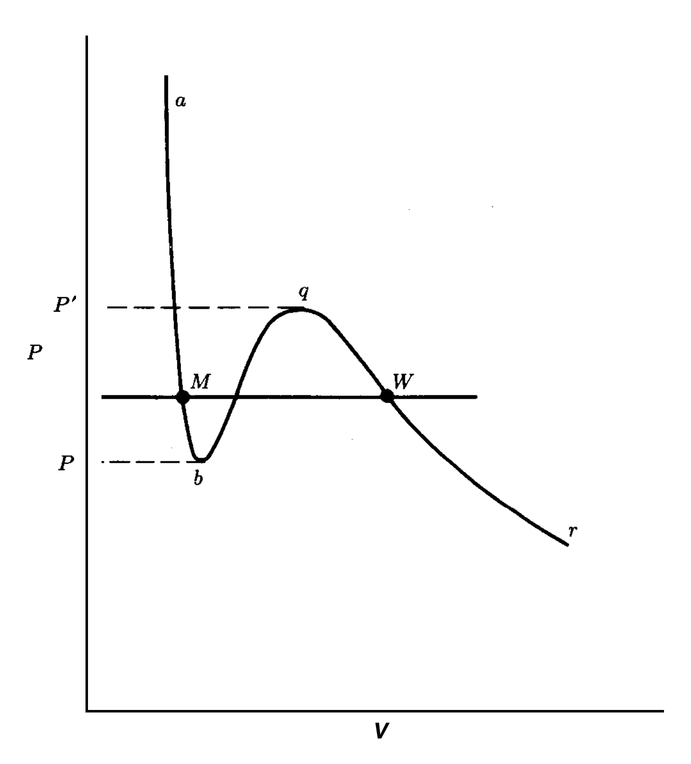


Figura *13.1:* Isoterma para T C T_c en un diagrama PV para un fluido puro.

Si la isoterma de la figura 13.1 se representa por una ecuación cúbica de estado, entonces sus raíces para una P específica entre P' y P'' incluyen tanto el volumen de líquido semejante sobre la rama ab de la isoterma como el volumen de vapor semejante sobre la rama qr, representados, por ejemplo, por los puntos M y W. Además, una ecuación de estado para especies puras i implica una expresión para $\ln \phi_i$. Por ejemplo, la ecuación (13.21) escrita para i puras, y combinada con la ecuación (10.31), *produce*

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(1 - h_i)Z_i - \left(\frac{a_i}{b_i R T^{1.5}}\right)\ln(1 + h_i)$$

en donde

$$h_i \equiv \frac{b_i P}{Z_i R T}$$

Los valores para $\ln \phi_i^l$ y $\ln \phi_i^v$ pueden, por consiguiente, calcularse correspondiendo a los puntos M y W. Si estos valores satisfacen la ecuación (13.30), entonces $P = P_i^{sat}$, y los puntos M y W representan los estados de líquido saturado y vapor

saturado a la temperatura T. Si no se satisface la ecuación (13.30), debe encontrarse el valor de P que la satisfaga, ya sea por ensayo o por un esquema adecuado de iteración.

EVL a partir de ecuaciones de estado

La aplicación de la ecuación (13.28) para la determinación del EVL de la mezcla es, en principio, la misma que para el cálculo de EVL de especies puras, pero es mucho más difícil. Dado que $\hat{\phi}_i^v$ es una función de T, P y $\{y_i\}$, y $\hat{\phi}_i^l$ es una función de T, P y $\{x_i\}$, la ecuación (13.28) representa N relaciones complejas entre las 2N variables T, P (N 1) de las y_i y (N 1) de las x_i. Así, la especificación de N de estas variables permite la resolución de las N variables restantes. Estos son los cálculos para P BURBUJA, P ROCÍO, T BURBUJA y T ROCÍO (sección 12.5).

Los valores de $\hat{\phi}_i^l$ y $\hat{\phi}_i^v$ se encuentran fácilmente a partir de las ecuaciones de estado. La ecuación (10.60) es una ecuación general para el cálculo de $\ln \hat{\phi}_i$ a partir de las ecuaciones que expresan Z como una función de T y P. Sin embargo, las ecuaciones cúbicas de estado y de orden superior llevan a expresiones para Z como funciones de T y V. La derivación de una ecuación en la cual la variable independiente es V, en lugar de P, empieza con la ecuación (10.52)) la cual se puede escribir:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{n(Z-1)}{P}dP \quad \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \ln \hat{\phi}_i \, dn_i$$

La división por dn_i y la restricción a T, nV y n_j $(j \neq i)$ constantes lleva a

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_j} - \frac{n(Z-1)}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,nV,n_j}$$

Pero $P = (nZ)RT/nV$ y, por consiguiente,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,nV,n_j} = \frac{P}{nZ}\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_j}$$

La combinación de las dos últimas ecuaciones da

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_j} - \left(\frac{Z-1}{Z}\right)\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_j}$$

Cuando la primera derivada al lado derecho se encuentra a partir de la ecuación (13.10), esta ecuación se reduce a

$$\ln \hat{\phi}_i = -\int_{\infty}^{V}\left\{\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_j} - 1\right\}\frac{dV}{V} - \ln Z \qquad (13.31)$$

en donde la derivada y $\ln Z$ se evalúan mediante una ecuación de estado.

La ecuación de estado original de Redlich/Kwong, como se da por la ecuación (3.35), rara vez es satisfactoria para el cálculo de EVL. Dos ecuaciones cúbicas ampliamente utilizadas que se han desarrollado específicamente para este propósito son la ecuación de Soave/Redlich/Kwong (SRK)[2] y la ecuación de Peng/Robinson (PR)[3]. Ambas son casos especiales de la expresión siguiente, escrita para la especie pura i:

$$Z_i = \frac{PV_i}{RT} = \frac{V_i}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T)V_i}{RT(V_i + \varepsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)} \qquad (13.32)$$

en donde

$$a_i(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T_{ri}; \omega_i) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \qquad (13.33)$$

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{ci}}{P_{ci}} \qquad (13.34)$$

y ϵ, σ, Ω_a y Ω_b son constantes específicas de la ecuación. Para la ecuación de Soave/Redlich/Kwong:

$$\alpha(T_{ri}; \omega_i) = [1 + (0.480 + 1.574\ \omega_i - 0.176\ \omega_i^2)(1 - T_{ri}^{1/2})]^2 \qquad (13.35)$$

Para la ecuación de Peng/Robinson:

$$\alpha(T_{ri}; \omega_i) = [1 + (0.37464 + 1.542260, - 0.26992\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{1/2})]^2 \qquad (13.36)$$

Escrita para una mezcla, la ecuación (13.32) se convierte en

[2] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.

[3] D. Y. Pengy D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, pp. 59-64, 1976.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)V}{RT(V+\varepsilon b)(V+\sigma b)} \tag{13.37}$$

en donde a y b son valores de la mezcla relacionados con a_i y b_i por las reglas de ***mezclado.*** La ecuación (13.31), aplicada la ecuación (13.37), lleva

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b}(Z-1) - \ln\frac{(V-b)Z}{V} + \frac{a/bRT}{\varepsilon-\sigma}\left(1+\frac{\bar{a}_i}{a}-\frac{\bar{b}_i}{b}\right)\ln\frac{V+\sigma b}{V+\varepsilon b} \tag{13.38}$$

en donde $\bar{a}_i$ y $\bar{b}_i$ son "parámetros parciales" para la especie i, definida por

$$\bar{a}_i = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \tag{13.39}$$

Y

$$\bar{b}_i = \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \tag{13.40}$$

Estas ecuaciones no dependen de las reglas particulares de mezclado adoptadas por la dependencia con respecto a la composición de a y b. La resolución de la ecuación (13.38), para el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$ a T y P dadas, requiere la solución previa de la ecuación (13.37) para V, de la cual se encuentra $Z = PV/RT$. Para la especie pura i, la ecuación (13.38) se reduce a

$$\ln\phi_i = Z_i - 1 - \ln\frac{(V_i - b_i)Z_i}{V_i} + \frac{a_i/b_iRT}{\varepsilon-\sigma}\ln\frac{V_i+\sigma b_i}{V_i+\varepsilon b_i} \tag{13.41}$$

Debido a lo inadecuado de las reglas empíricas de mezclado, como las dadas por las ecuaciones (13.14) y (13.15), el método de la ecuación de estado para EVL estuvo mucho tiempo limitado a sistemas que presentan desviaciones, modestas y bien comportadas, del comportamiento de solución ideal en la fase líquida, por ejemplo, a sistemas que contienen hidrocarburos y líquidos criogénicos. Sin embargo, la introducción por Wong y Sandler[4] de una nueva clase de reglas de mezclado con bases teóricas para ecuaciones cúbicas de estado ha expandido grandemente sus aplicaciones útiles.

[4] D. S. H. Wongy S. 1. Sandler, *AIChE J.*, vol. 38, pp. 671-680, 1992; Znd. *Eng. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 2033-2039, 1992.

La primera de las reglas de mezclado de Wong/Sandler relaciona la diferencia en las cantidades de mezcla b y a/RT a las diferencias correspondientes (identificadas por los subíndices) para la especie pura:

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_p \sum_q x_p x_q E_{pq} \tag{13.42}$$

en donde

$$E_{pq} \equiv \frac{1}{2}\left(b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT}\right)(1 - k_{pq}) \tag{13.43}$$

Los parámetros de interacción binaria k_{pq} se determinan por los pares pq $(p \neq q)$, a partir de datos experimentales. Nótese que $k_{pq} = k_{qp}$ y $k_{pp} = k_{qq} = 0$. Dado que la cantidad del lado izquierdo de la ecuación (13.42) representa el segundo coeficiente virial, como lo predice la ecuación (13.37), la base de la ecuación (13.42) está en la ecuación (10.65), la cual expresa la dependencia cuadrática del segundo coeficiente virial de la mezcla sobre la fracción mol.

La segunda regla de mezclado de Wong/Sandler relaciona las proporciones de a/RT a b:

$$\frac{a}{bRT} = 1 - D \tag{13.44}$$

en donde

$$D \equiv 1 + \frac{G^E}{cRT} - \sum_p x_p \frac{a_p}{b_p RT} \tag{13.45}$$

La cantidad G^E/RT está dada por una correlación apropiada para la energía de Gibbs en exceso de la fase líquida, y se evalúa en la composición de la mezcla, sin importar si la mezcla es un líquido o un vapor. La constante c es específica para la ecuación de estado.

La eliminación de a de la ecuación (13.42), mediante la ecuación (13.44), proporciona una expresión para b:

$$b = \frac{1}{D} \sum_p \sum_q x_p x_q E_{pq} \tag{13.46}$$

Como E_{pq} de la forma en que está dada por la ecuación (13.43) es una función de T, b también depende de T. Sin embargo, en el límite para la especie pura i, la ecuación (13.46) da b_i, la cual es independiente de T. El resultado neto es que b para las mezclas es una función muy débil de T. El parámetro de mezcla a se deduce a partir de la ecuación (13.44):

$$a = bRT(1 - D) \tag{13.47}$$

Ahora, las ecuaciones (13.39) y (13.40) se pueden aplicar para la evaluación de los parámetros parciales $\bar{a}_i$ y $\bar{b}_i$:

$$\bar{b}_i = \frac{1}{D}\left[2\sum_j x_j E_{ij} - b\left(1 + \frac{\ln\gamma_i}{c} - \frac{a_i}{b_i RT}\right)\right] \tag{13.48}$$

Y

$$\bar{a}_i = bRT\left(\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln\gamma_i}{c}\right) + a\left(\frac{\bar{b}_i}{b} - 1\right) \tag{13.49}$$

Los coeficientes de fugacidad para la especie pura i están dados por la ecuación (13.41), la cual se puede aplicar separadamente a la fase líquida y a la fase de vapor para dar los valores de la especie pura ϕ_i^l y ϕ_i^v. Para EVL de una especie pura [ecuación (13.29)], estas dos cantidades son iguales. Dados los parámetros a_i y b_i, la presión P en la ecuación (13.32) que hace iguales a estos dos valores es P_i^{sat}, la presión de vapor en equilibrio de la especie pura i, como predice la ecuación de estado.

Las correlaciones para $\alpha(T_{ri}; \omega_i)$ dadas por las ecuaciones (13.35) y (13.36) se diseñan para proporcionar los valores de a_i que den las presiones de vapor de la especie pura, las cuales en promedio están razonablemente de acuerdo con los experimentos. No obstante, se dispone de correlaciones confiables para P_i^{sat} como función de la temperatura para muchas especies puras. Así, cuando se conoce P_i^{sat} para una temperatura dada, se debe evaluar a_i de modo que la ecuación de estado pueda predecir correctamente este valor conocido. El procedimiento es escribir la ecuación (13.41) para cada una de las fases, combinando las dos ecuaciones de acuerdo con la ecuación (13.29) escrita

$$\ln\phi_i^l = \ln\phi_i^v$$

La expresión que resulta se puede resolver para a_i:

$$a_i = \frac{b_i RT(\varepsilon - \sigma)\left(\ln\dfrac{V_i^l - b_i}{V_i^v - b_i} + Z_i^v - Z_i^l\right)}{\ln\dfrac{(V_i^l + \sigma b_i)(V_i^v + \varepsilon b_i)}{(V_i^l + \varepsilon b_i)(V_i^v + \sigma b_i)}} \tag{13.50}$$

en donde $Z_i^v = P_i^{sat}V_i^v/RT$ y $Z_i^l = P_i^{sat}V_i^l/RT$. Los valores de V_i^v y V_i^l provienen de la resolución de la ecuación (13.32) para cada fase, con $P = P_i^{sat}$ a la temperatura T. Como se requiere un valor de a_i para estos cálculos, se pone en práctica un procedimiento iterativo con un valor inicial para a_i a partir de la correlación apropiada para $\alpha(T_{ri}; \omega_i)$.

Los parámetros de interacción binaria k_{pq} se evalúan a partir de las correlaciones de G^E de la fase líquida para las pq binarias. El procedimiento más satisfactorio es aplicar, a dilución infinita, la relación entre el coeficiente de actividad de la fase líquida y sus coeficientes subyacentes de fugacidad,[5] $\gamma_i^\infty = \hat{\phi}_i^\infty/\phi_i$. El reacomodo de la forma logarítmica produce

$$\ln\hat{\phi}_i^\infty = \ln\gamma_i^\infty + \ln\phi_i \tag{13.51}$$

en donde $\ln\gamma_i^\infty$ viene de la correlación G^E y $\ln\phi_i$ está dado por la ecuación (13.41), escrita para la fase líquida. La ecuación (13.51) proporciona un valor para $\ln\hat{\phi}_i^\infty$, el cual, cuando se utiliza con la ecuación (13.38), lleva finalmente a los valores para k_{pq}, como se muestra a continuación.

Para un sistema binario compuesto de las especies p y q, las ecuaciones (13.38), (13.49) y (13.51) se pueden escribir para la especie p a dilución infinita. Las tres ecuaciones que resultan se pueden combinar entonces para dar

$$\frac{\bar{b}_p^\infty}{b_q} = \frac{\ln\gamma_p^\infty + \ln\phi_p - M_p}{Z_q - 1} \tag{13.52}$$

en donde

$$M_p \equiv -\ln\frac{(V_q - b_q)Z_q}{V_q} + \frac{1}{\varepsilon - \sigma}\left(\frac{a_p}{b_pRT} - \frac{\ln\gamma_p^\infty}{c}\right)\ln\frac{V_q + \sigma b_q}{V_q + \varepsilon b_q} \tag{13.53}$$

Mediante la ecuación (13.48) escrita para la especie p a dilución infinita en una pq binaria,

$$\frac{\bar{b}_p^\infty}{b_q} = \frac{\frac{b_p}{b_q} - 1 - \frac{\ln\gamma_p^\infty}{c} + \frac{a_p}{b_pRT}}{1 - \frac{a_q}{b_qRT}} \tag{13.54}$$

Ahora se igualan las ecuaciones (13.52) y (13.54), y se elimina E_{pq} por la ecuación (13.43). Se remplaza k_{pq} por k_p, el valor a dilución infinita a $x_p \to 0$, y se resuelve para k_p:

$$k_p = 1 - \frac{\left(b_q\frac{\ln\gamma_p^\infty}{RT}\right)\left(\frac{+\ln\phi_p - M_p}{Z_q - 1}\right) + b_q\left(1 + \frac{\ln\gamma_p^\infty}{c} - \frac{a_p}{b_pRT}\right)}{b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT}} \tag{13.55}$$

[5] Dividiendo la ecuación (10.47) por la ecuación (10.32) y comparando el resultado con la ecuación (10.89) obtenemos $\gamma_i = \hat{\phi}_i/\phi_i$.

en donde $\ln \phi_p$ se deduce de la ecuación (13.41). Todos los valores en la ecuación (13.55) son para la fase líquida a $P = P_q^{sat}$. La ecuación análoga para k_q, el valor de dilución al infinito de k_{pq} a $x_q \to 0$, se escribe

$$k_q = 1 - \frac{\left(b_p - \frac{a_p}{RT}\right)\left(\frac{\ln\gamma_q^\infty + \ln\phi_q - M_q}{Z_p - 1}\right) + b_p\left(1 + \frac{\ln\gamma_q^\infty}{c} - \frac{a_q}{b_q RT}\right)}{b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT}} \tag{13.56}$$

en donde M_q está dado por una ecuación análoga a la ecuación (13.53), pero con subíndices invertidos. Todos los valores de la ecuación (13.56) son para la fase líquida a $P = P_p^{sat}$.

Una ventaja de este procedimiento es que k_p y k_q se encuentran directamente a partir de los parámetros a_p, a_q, b_p y b_q, de la especie pura. Además, los valores requeridos de $\ln \gamma_p^\infty$ y de $\ln \gamma_q^\infty$ se pueden encontrar a partir de datos experimentales para el sistema binario pq, independientemente de la expresión de correlación utilizada para G^E.

Una segunda ventaja es que el procedimiento, aplicado para dilución infinita de cada especie, proporciona dos valores de k_{pq} a partir de los cuales se puede generar una función dependiente de la composición. Una relación lineal sencilla ha probado ser satisfactoria:

$$k_{pq} = k_p x_q + k_q x_p \tag{13.57}$$

Los dos valores k_p y k_q usualmente no son muy diferentes, y k_{pq} no es fuertemente dependiente de la composición. A pesar de ello, la dependencia cuadrática de $b - (a/RT)$ sobre la composición, indicada por la ecuación (13.42), no se conserva exactamente. Dado que esta cantidad no *es* en *verdad* un segundo coeficiente virial, sino sólo un valor predicho por una ecuación cúbica de estado, no se requiere una estricta dependencia cuadrática. Además, la k_{pq} dependiente de la composición lleva a mejores resultados que el uso de un valor constante.

Las constantes específicas de la ecuación para las ecuaciones SRK y PR se dan en la tabla siguiente:

	Ecuación SRK	Ecuación PR
ε	0	-0.414214
σ		
Ω_a	*0.42748* 1	2.414214 0.457235
Ω_b	***0.08664***	***0.077796***
c	0.69315	***0.62323***

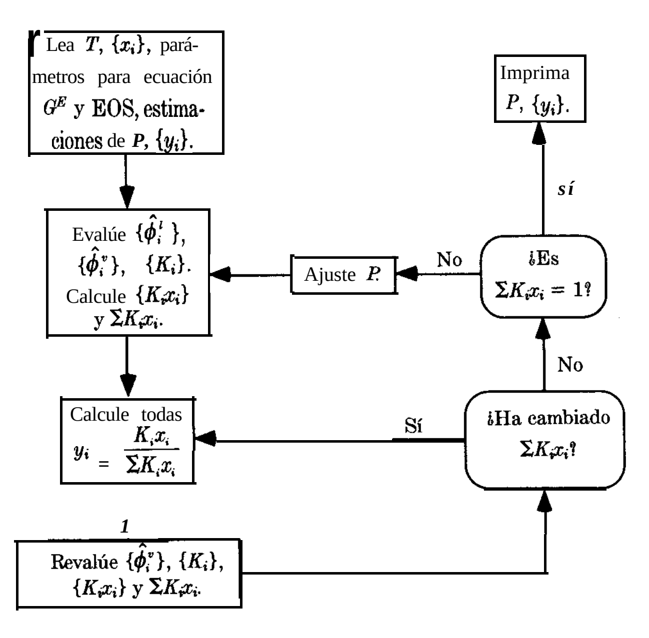


Figura 13.2: Diagrama de bloques para el cálculo de P BURBUJA.

Dados los términos medios para calcular los valores de $\hat{\phi}_i$, los esquemas de cálculo se planean con facilidad para la resolución de los problemas de EVL. La ecuación (13.28) se escribe con frecuencia como

$$y_i = K_i x_i \tag{13.58}$$

en donde K_i, el valor K, está dado por

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i} \tag{13.59}$$

Dado que $\sum_i y_i = 1$, se puede escribir como un resultado de la ecuación (13.5 8) que

$$\sum K_i x_i = 1 \tag{13.60}$$

Así, para los cálculos de punto de burbuja, en donde se conocen las x_i, el problema es encontrar el conjunto de valores K que satisfaga la ecuación (13.60).

Alternativamente, la ecuación (13.58) se puede escribir $x_i = y_i/K_i$. Como $\sum_i x_i = 1$, se deduce que

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \tag{13.61}$$

posición conocida de D en la fase *liquida* mediante la ecuación (13.45), de b y de a por las ecuaciones (13.46) y (13.47), de $\{\bar{b}_i\}$ y de $\{\bar{a}_i\}$ por las ecuaciones (13.48) y (13.49). Estos cálculos se repiten para $\{\hat{\phi}_i^v\}$ aplicando las mismas ecuaciones en la composición de la fase de vapor. En estos cálculos se determina el volumen V de la mezcla a partir de la ecuación de estado, la ecuación (13.37), aplicada a la fase apropiada a una composición , temperatura T y presión P dadas. Los valores para $\{K_i\}$ provienen ahora de la ecuación (13.59). Éstos permiten el cálculo de $\{K_i x_i\}$; de acuerdo con la ecuación (13.60), este conjunto debe ser idéntico a $\{y_i\}$. No obstante, no se ha impuesto la restricción $\sum_i y_i = 1$, y es posible que $\sum_i K_i x_i \neq 1$. Por consiguiente, se normalizan los valores de y_i:

$$y_i = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i}$$

y esto asegura que el conjunto de las y_i usadas en cálculos posteriores sumen la unidad.

Este nuevo conjunto de las y_i se emplea para volver a evaluar $\{\hat{\phi}_i^v\}$, $\{K_i\}$, $\{K_i x_i\}$ y, de aquí, $\sum_i K_i x_i$. Si el valor de $\sum_i K_i x_i$ ha cambiado, se calculan de nuevo las y_i y se repite la secuencia de cálculos. La iteración lleva a un valor estable de $\sum_i K_i x_i$, y entonces cabe preguntarse si $\sum_i K_i x_i$ es la unidad. Si no, entonces el valor de P se ajusta de acuerdo con algún esquema racional. Cuando $\sum_i K_i x_i > 1$, P es demasiado baja; cuando $\sum_i K_i x_i < 1$, P es demasiado alta. El procedimiento iterativo entero se repite entonces con una nueva presión P. Los últimos valores calculados de y_i se emplean como la estimación inicial de $\{y_i\}$.

En la literatura, se dispone de una vasta colección de datos de propiedades en exceso de la fase líquida para sistemas binarios a temperaturas de 30°C y algo mayores. El uso efectivo de estos datos para extender a las correlaciones de G^E a temperaturas más altas es crítico para el procedimiento que se ha considerado. Las relaciones clave se dan en la ecuación (10.93),

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = -\frac{H^E}{RT^2}\,dT \qquad (P,\ x,\ \text{constantes})$$

y la análoga de la ecuación (2.24) para las propiedades en exceso,

$$dH^E = C_P^E\,dT \qquad (P,\ x\ \text{constantes})$$

La integración de la primera de estas ecuaciones, de T_0 a T, da

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{H^E}{RT^2}\,dT \tag{13.62}$$

De modo similar, la segunda ecuación se puede integrar de T_1 a T:

$$H^E = \boldsymbol{H} f + \int_{T_1}^{T} C_P^E dT \tag{13.63}$$

Además, se puede escribir

$$dC_P^E = \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

La integración de T_2 a T produce

$$C_P^E = C_{P_2}^E + \int_{T_2}^{T} \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

Combinar esta ecuación con las ecuaciones (13.62) y (13.63) lleva a

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{RT}\right)_{T_1} \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}$$

$$- \frac{C_{P_2}^E}{R}\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right] - I \tag{13.64}$$

en donde

$$I \equiv \int_{T_0}^{T} \frac{1}{RT^2} \int_{T_1}^{T} \int_{T_2}^{T} \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT\, dT\, dT$$

Esta ecuación general utiliza los datos de la energía de Gibbs en exceso a la temperatura T_0, los datos de la entalpía en exceso (calor de mezclado) a T_1 y los datos de la capacidad calorífica en exceso a T_2.

La evaluación de la integral I requiere información con respecto a la dependencia de la temperatura de C_P^E. Debido a la escasez relativa respecto a los datos de la capacidad calorífica en exceso, la consideración usual es que esta propiedad es constante, independientemente de T. En este caso, la integral I es cero, y mientras más cercanas a T sean T_0 y T_1, será menor la influencia de esta consideración. Cuando no se dispone de información con respecto a C_P^E, y se saben los datos de

entalpía en exceso sólo a una temperatura, se puede suponer que la capacidad calorífica en exceso es cero. En este caso, solamente se retienen los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación (13.64) y a medida que T aumenta, se hacen imprecisos con mayor rapidez.

Nuestro interés principal en la ecuación (13.64) es su aplicación a los sistemas binarios a dilución infinita de una de las especies que los constituyen. Con este propósito, se divide la ecuación (13.64) por el producto x_1x_2. Para C_P^E independiente de T(y así con I = 0), se convierte entonces

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \left(\frac{G^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}$$

$$- \frac{C_P^E}{x_1x_2R}\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right]$$

Como se muestra en la sección ll. 1,

$$\left(\frac{G^E}{x_1x_2RT}\right)_{x_i=0} \equiv \ln\gamma_i^\infty$$

La ecuación precedente aplicada a dilución infinita de la especie i puede, por consiguiente, escribirse

$$\ln\gamma_i^\infty = (\ln\gamma_i^\infty)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1,x_i=0}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}$$

$$-\left(\frac{C_P^E}{x_1x_2R}\right)_{x_i=0}\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right] \qquad (13.65)$$

El sistema binario etanol(1)/agua(2) sirve como ilustración específica, con la ecuación de Peng/Robinson como la ecuación de estado. Con una temperatura base T_0 de 363.15 K (90°C), los datos de EVL de Pemberton y Mash[6] proporcionan valores a dilución infinita de los coeficientes de actividad

$$(\ln\gamma_1^\infty)_{T_0} = 1.7720 \qquad \text{y} \qquad (\ln\gamma_2^\infty)_{T_0} = 0.9042$$

[6]R. C. Pemberton y C. J. Mash, Znt. *Data Series, Ser. B, vol.* 1, p. 66, 1978.

La correlación de los datos de entalpía en exceso de J. A. Larkin[7] a T_1 = 383.15 produce los valores

$$\left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1,x_1=0} = -0.0598 \quad \text{y} \quad \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1,x_2=0} = 0.6735$$

Las correlaciones de la entalpía en exceso para el intervalo de temperatura de 50 a 110°C lleva a valores a dilución infinita de C_P^E/x_1x_2R, los cuales son aproximadamente constantes e iguales a

$$\left(\frac{C_P^E}{x_1x_2R}\right)_{x_1=0} = 13.8 \quad \text{y} \quad \left(\frac{C_P^E}{x_1x_2R}\right)_{x_2=0} = 7.2$$

Estos datos permiten la aplicación directa de la ecuación (13.65) para estimar $\ln\gamma_1^\infty$ y $\ln\gamma_2^\infty$ para T > 363.15 K. Las ecuaciones de van Laar [ecuaciones (11.13), (11.14) y (11.15)] están bien adecuadas a este sistema, y los parámetros para esta ecuación están dados como

$$A'_{12} = \ln\gamma_1^\infty \quad \text{y} \quad A'_{21} = \ln\gamma_2^\infty$$

Los datos disponibles permiten la predicción del EVL a 363.15 K y a temperaturas superiores, 473.15 y 523.15 K, para las cuales los datos medidos de EVL son dados por Barr-David y Dodge.[8] Las presiones de vapor de la especie pura a 363.15 K son los valores medidos y reportados con el conjunto de datos de Pemberton y Mash. Los datos de Barr-David y Dodge no incluyen estos valores, pero para el agua a 473.15 y 523.15 K y para el etanol a 473.15 K se pueden calcular a partir de correlaciones confiables. A 523.15 K el etanol es supercrítico y el parámetro a_i se determina a partir de una correlación generalizada alternativa para $\alpha(T_{ri}; \omega_i)$.[9] Además, no se puede esperar que la extrapolación de los datos de propiedad en exceso en la región supercrítica produzca valores razonables. Se obtienen mejores resultados cuando se supone que los parámetros A_{12}, A_{21}, k_1 y k_2 permanezcan constantes a los valores usados para la temperatura más baja, en donde ambas especies son subcríticas. Los parámetros calculados y las desviaciones de la raíz cuadrada media (RCM) entre los valores calculados, y los experimentales para P y y_i, se muestran en la tabla 13.1.

[7] Como se ha reportado en *Heats of Mixing Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. III, parte 1, pp. 457-459, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1984.

[8] F. H. Barr-David y B. F. Dodge, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 4, pp. 107-121, 1959.

[9] R. Stryjek y J. H. Vera, *Canadian J. Chem. Eng.*, vol. 64, pp. 323-333, 1986.

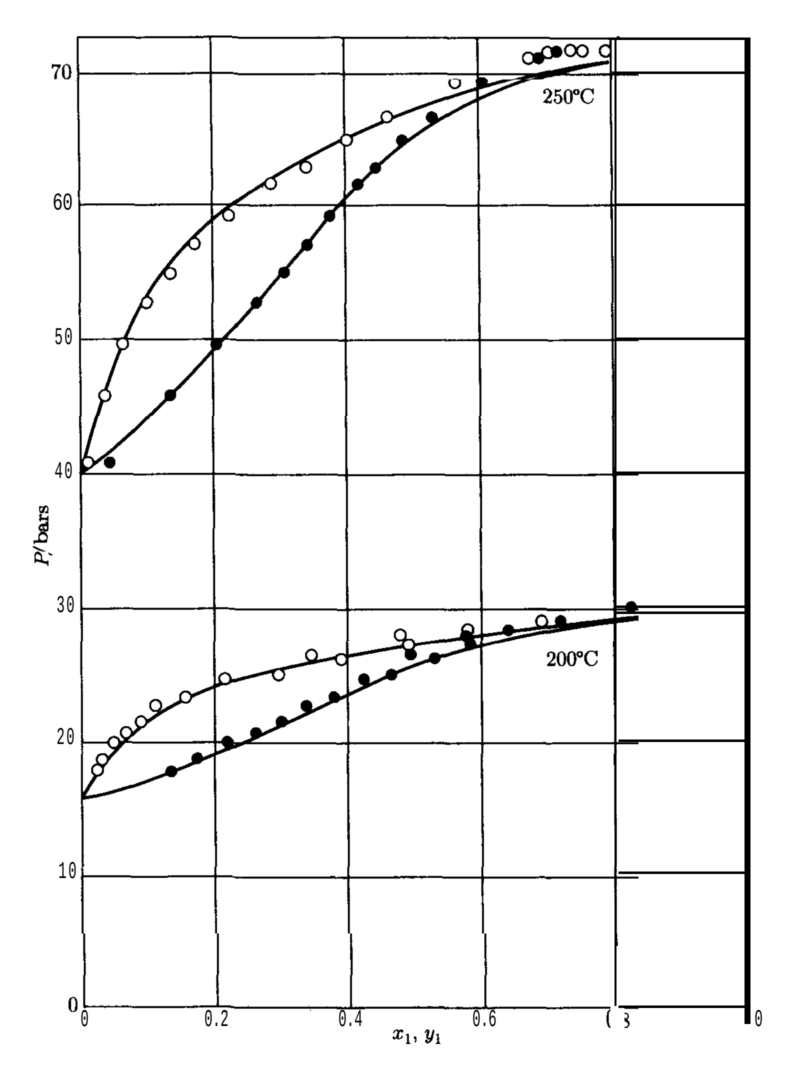


Figura 13.3: Diagrama Pxy para etanol(1)/agua(2). Las líneas representan los valores predichos; los puntos son valores experimentales.

Tabla 13.1 Resultados de **EVL** para **etanol(1)/agua(2)**

T/K	A'_{12}	A'_{21}	k_1	k_2	RCM % δP	RCM δy_1
363.15	1.7720	0.9052	0.2317	0.2936	0.38	
473.15	1.5204	0.6001	0.2158	0.1799	2.17	0.007
523.15	1.5204	0.6001	0.2158	0.1799	1.36	0.008

El pequeño valor de RCM % δP que se muestra para T = 363.15 K (90°C) indica la capacidad de la ecuación de van Laar para adecuarse a G^E, así como la

capacidad del método de ecuación de estado para reproducir los datos. Los resultados de la RCM a 473.15 K (200°C) indican la calidad de las predicciones basadas sólo en datos de la presión de vapor para la especie pura yen datos de la mezcla a 90°C. Una extrapolación basada sobre los mismos datos a 523.15 K (250°C) produce resultados comparables. Puede esperarse que las extrapolaciones a temperaturas aún más elevadas se conviertan progresivamente en menos exactas. La calidad de la predicción para 200 y 250°C se indica en el diagrama *Pxy de* la figura 13.3.

EVL a partir de correlaciones de valor K

Debido a la funcionalidad compleja de los valores K, los cálculos del EVL requieren, en general, procedimientos iterativos adecuados sólo para una resolución en computadora (sección 12.6). No obstante, en el caso de mezclas de hidrocarburos ligeros, en las cuales los campos de fuerza molecular son relativamente poco complicados, se puede suponer como una aproximación razonable que ambas fases, líquida y de vapor, son soluciones ideales. La ecuación (10.85) muestra que $\hat{\phi}_i^{id} = \phi_i$, y la suposición de las soluciones ideales reduce la ecuación (13.28) a

$$K_i = \frac{\phi_i^l(T, P)}{\phi_i^v(T, P)} = \frac{f_i^l(T, P)}{P\phi_i^v(T, P)}$$

La fugacidad $f_i^l\,(T, P)$ está dada por la ecuación (10.41), la cual se convierte aquí en

$$f_i^l(T, P) = P_i^{\text{sat}}\phi_i^{\text{sat}}(T, P_i^{\text{sat}}) \exp\frac{V_i^l(P - P_i^{\text{sat}})}{RT}$$

en donde V_i^l es el volumen molar de la especie pura i como un líquido saturado. Así, el valor K está dado por

$$K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}\phi_i^{\text{sat}}(T, P_i^{\text{sat}})}{P\phi_i^v(T, P)} \exp\frac{V_i^l(P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \tag{13.66}$$

El gran atractivo de la ecuación (13.66) es que contiene solamente propiedades de la especie pura y, por consiguiente, expresa valores K como funciones de T y P, independientes de las composiciones de las fases líquida y de vapor. Además, se pueden evaluar ϕ_i^{sat} y ϕ_i^v a partir de las ecuaciones de estado para la especie pura o a partir de correlaciones generalizadas. Esto permite que los valores K para los hidrocarburos ligeros sean calculados y correlacionados como funciones de T y P. No obstante, el método está limitado para cualquier especie a temperaturas subcríticas, porque la curva de la presión de vapor termina en el punto crítico.

En las figuras 13.4 y 13.5 se presentan los nomogramas para los valores ***K*** de los hidrocarburos ligeros como funciones de ***T*** y ***P,*** preparados por DePriester[10] sobre la base de los cálculos de la ecuación de estado anterior; éstos permiten un efecto ***promedio*** de composición y son adecuados para cálculos aproximados.

Ejemplo 13.3 Para una mezcla de 10% mol de metano, 20% mol de etano y 70% mol de propano a 50(°F), determine:

a) La presión en el punto de rocío.
b) La presión en el punto de burbuja.

Los valores K se dan en la figura 13.4.

SOLUCIÓN *a*) Cuando el sistema está en su punto de rocío, sólo hay una pequeñísima cantidad de líquido, y las fracciones mol dadas son valores de y_i. Como la temperatura está especificada, los valores ***K*** dependen de la elección de ***P*** y, por ensayo, se encuentra el valor para el cual se satisface la ecuación (13.61). Los resultados para varios valores de ***P*** se dan en la tabla siguiente:

		P = 100(psia)		P = 150(psia)		P = 126(psia)	
Especie	y_i	K_i	y_i/K_i	K_i	y_i/K_i	K_i	y_i/K_i
Metano	0.10	20.0	0.005	13.2	0.008	16.0	0.006
Etano	0.20	3.25	0.062	2.25	0.089	2.65	0.075
Propano	0.70	0.92	0.761	0.65	1.077	0.762	0.919
		$\Sigma(y_i/K_i)$ = 0.828		$\Sigma(y_i/K_i)$ = 1.174		$\Sigma(y_i/K_i)$ = 1.000	

A partir de los resultados que se dan en las dos últimas columnas se ve que se satisface la ecuación (13.61) cuando $P = 126$(psia). Ésta es la presión en el punto de rocío, y la composición de la pequeñísima cantidad de líquido está dada por los valores de $x_i = y_i/k_i$, enlistados en la última columna de la tabla.

b) Cuando el sistema está casi completamente condensado, se encuentra en el punto de burbuja y las fracciones mol dadas se convierten en los valores de x_i. En este caso, se encuentra por ensayo el valor de ***P*** para el cual los valores de K_i satisfacen la ecuación (13.60). En la siguiente tabla se dan resultados para varios valores de ***P:***

		P = 380(psia)		P = 400(psia)		P = 385(psia)	
Especie	x_i	K_i	K_ix_i	K_i	K_ix_i	K_i	K_ix_i
Metano	0.10	5.60	0.560	5.25	0.525	5.49	0.549
Etano	0.20	1.11	0.222	1.07	0.214	1.10	0.220
Propano	0.70	0.335	0.235	0.32	0.224	0.33	0.231
		ΣK_ix_i = 1.017		ΣK_ix_i = **0.963**		ΣK_ix_i = 1.000	

[10]C. L. DePriester, Chem. Eng. *Progr. Symp. Ser.* No. 7, vol. 49, pp. 1-43, 1953. Se han publicado . en forma modificada para el uso directo con las unidades SI (°C y kPa) por D. B. Dadyburjor, *Chem. Eng. Progr.*, vol. 74(4), pp. 85-86, abril, 1978.

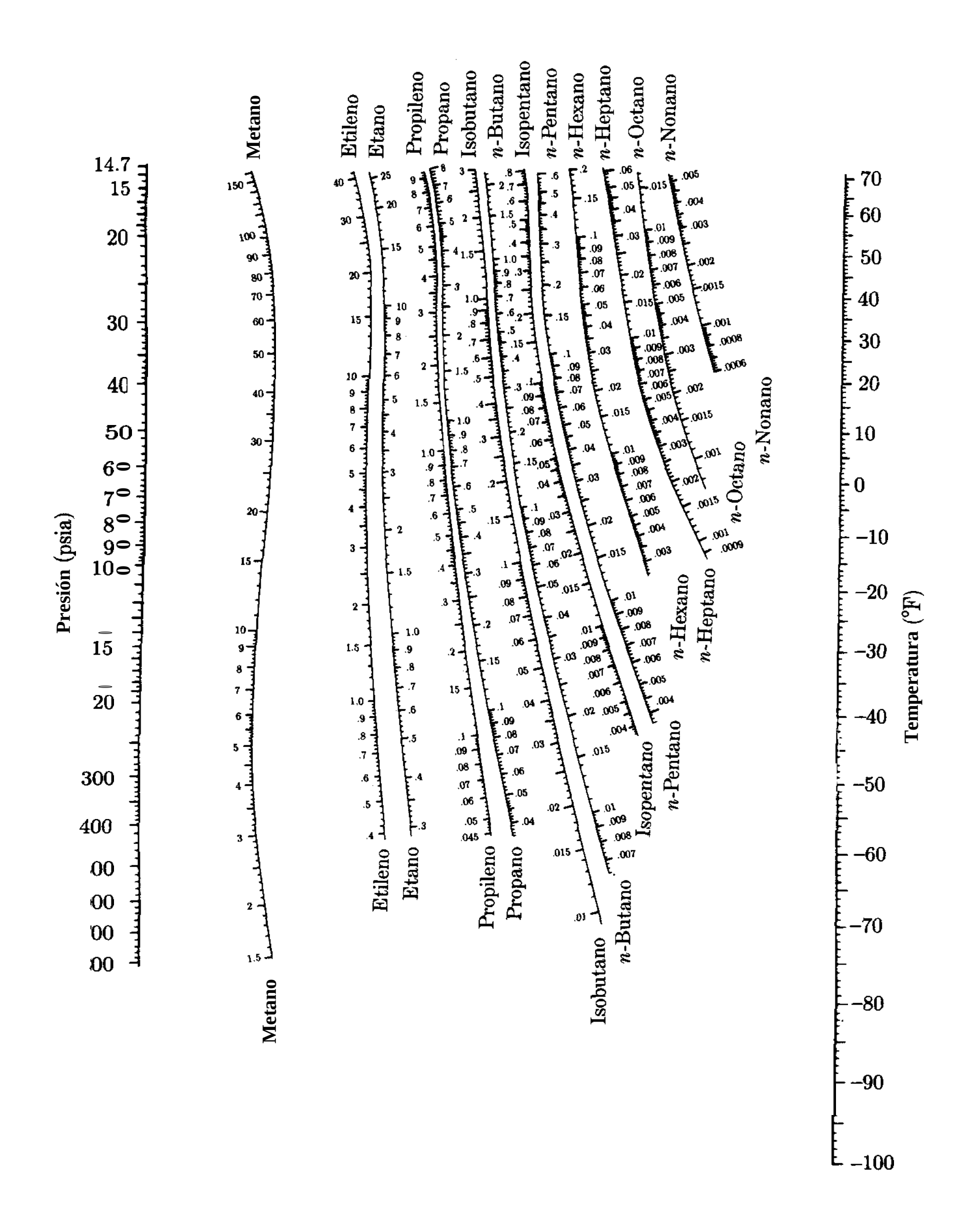


Figura 13.4: Valores K para sistemas de hidrocarburos ligeros. Intervalo de baja temperatura. (Reproducido con permiso de C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 7*, vol. 49, p. 41, 1953.)

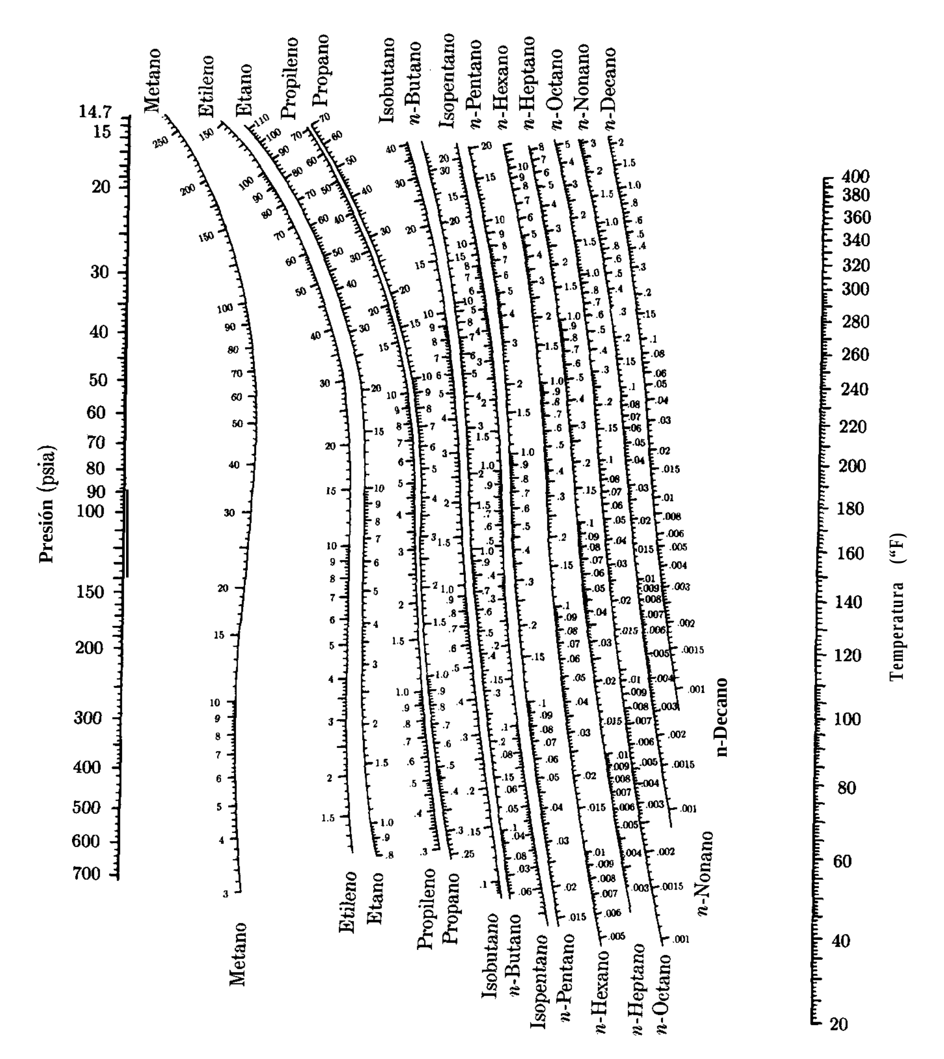


Figura 13.5: Valores K para sistemas de hidrocarburos ligeros. Intervalo de temperatura elevada. (Reproducido con permiso de C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 7*, vol. 49, p. 42, 1953.)

Es evidente que se satisface la ecuación (13.60) cuando P = 385 (psia). Ésta es la presión en el punto de burbuja. La composición de la burbuja de vapor está dada por $y_i = K_i x_i$, como se muestra en la ultima columna.

Los cálculos de evaporación instantánea también se pueden hacer para hidrocarburos ligeros con los datos de las figuras 13.4 y 13.5. Aquí, el procedimiento es exactamente como se describe en el ejemplo 12.3, en donde se aplica la ley de Raoult. Recuérdese que el problema es hacer el cálculo, para un sistema de composición general dada $\{z_i\}$ a T y P dadas, de la fracción del sistema que es vapor V y de las composiciones de la fase de vapor $\{y_i\}$ y de la fase líquida $\{x_i\}$. La ecuación que debe satisfacerse es la ecuación (12.27), escrita aquí como

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} = 1 \qquad (13.67)$$

Dado que T y P están especificadas, se conocen las K_i para los hidrocarburos ligeros, como se dan en las figuras 13.4 y 13.5, y V es la única incógnita en la ecuación (13.67) que se encuentra por ensayo.

Ejemplo 13.4 Para el sistema que se describe en el ejemplo 13.3, ¿qué fracción del sistema es vapor cuando la presión es 200 (psia) y ¿cuáles son las composiciones de las fases de vapor y líquida en equilibrio?'

SOLUCIÓN La presión que se da queda entre las presiones en el punto de rocío y el punto de burbuja, establecidas para este sistema en el ejemplo 13.3. Por lo tanto, el sistema consta de dos fases. El procedimiento consiste en encontrar mediante ensayo el valor de V para el cual la ecuación (13.67) se satisface. Nótese que siempre existe una solución trivial para $V = 1$. En la tabla siguiente se muestran los resultados de varios ensayos. Las columnas encabezadas y_i proporcionan los valores de los términos de la suma de la ecuación (13.67), porque cada término de hecho es un valor de y_i.

Especie	z_i	K_i	y_i para $V = 0.35$	y_i para $V = 0.25$	y_i para $V = 0.273$	$x_i = y_i/K_i$ para $V = 0.273$
Metano	0.10	10.0	0.241	0.308	0.289	0.029
Etano	0.20	1.76	0.278	0.296	0.292	0.166
Propano	0.70	0.52	0.438	0.414	0.419	0.805
			$\Sigma y_i = 0.957$	$\Sigma y_i = 1.018$	$\Sigma y_i = 1.000$	$\Sigma x_i = 1.000$

Así, se satisface la ecuación (13.67) cuando V = 0.273. Las composiciones de las fases se dan en las dos últimas columnas de la tabla.

PROBLEMAS

13.1. Estime Z, H^R y S^R a 75°C y 2 bar para una mezcla equimolar de vapor de propano(1) y n-pentano(2). Los segundos coeficientes viriales, en $cm^3\ mol^{-1}$, son:

t/°C	B_{11}	B_{22}	B_{12}
50	-331	-980	-558
75	-276	-809	466
100	-235	-684	-399

13.2. Utilice los datos del problema 13.1 para determinar $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ como funciones de la composición para mezclas binarias de vapor de propano(1) y n-pentano(2), a '75°C y 2 bar. Trace una gráfica sencilla de los resultados. Explique las características de esta gráfica.

13.3. Para una mezcla binaria de gases descrita por las ecuaciones (3.31) y (10.66), pruebe que

$$G^E = \delta_{12} P y_1 y_2$$

$$S^E = -\frac{d\delta_{12}}{dT} P y_1 y_2$$

$$H^E = \left(\delta_{12} - T\frac{d\delta_{12}}{dT}\right) P y_1 y_2$$

$$C_P^E = -T\frac{d^2\delta_{12}}{dT^2} P y_1 y_2$$

Consejo: Vea la parte a) del problema 10.32.

13.4. La cantidad $\delta_{ij} \equiv 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$ juega un papel en la termodinámica de las mezclas gaseosas a bajas presiones; vea, por ejemplo, la ecuación (12.4) para $\hat{\phi}_i$. Esta cantidad puede ser positiva o negativa, dependiendo de la naturaleza química de las especies i y j. ¿Para qué clase de pares moleculares se puede esperar que δ_{ij} sea

a) positiva; b) negativa; c) prácticamente cero?

13.5. Las ecuaciones (13.6), (13.7) y (13.8) proporcionan expresiones de G^R, H^R y S^R para un gas descrito por la ecuación (3.31), la ecuación virial de estado de dos términos. Utilice estos resultados junto con las tendencias exhibidas en las figuras 3. ll y 3.19 para racionalizar que G^R, H^R y S^R generalmente son negativas para un gas a T y P normales. De modo similar, racionalice que la capacidad calorífica residual C_P^R generalmente es positiva. *(Nota: No* se necesitan ni faltan números aquí. Base el razonamiento sólo sobre características geométricas de B contra T a temperaturas normales reducidas.)

13.6. Determine expresiones para G^R, H^R y S^R implicadas por la ecuación de estado de van der Waals, ecuación (3.34).

13.7. Determine expresiones para G^R, H^R y S^R implicadas por la ecuación de Dieterici:

$$P = \frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{VRT}\right)$$

Aquí, los parámetros de a y b sólo son funciones de la composición.

13.8. Determine expresiones para G^R, H^R y S^R implicadas por la ecuación virial de tres términos en volumen, ecuación (3.33).

13.9. Encuentre expresiones de $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ para una mezcla gaseosa binaria descrita por la ecuación (3.33). Las reglas de mezclado para B y C se dan mediante las ecuaciones (10.66) y (13.2).

13.10. Una mezcla equimolar de metano y propano se descarga de un compresor a 5 500 kPa y 90°C, a la velocidad de 1.4 kg s^{-1}. Si la velocidad en la línea de descarga no excede de 30 m^3 s^{-1}, ¿cuál es el diámetro mínimo de la línea de descarga?

13. ll. Estime V, H^R, S^R y G^R para una de las mezclas binarias de vapor siguientes:

a) Acetona(1)/1,3-butadieno(2) con fracciones mol $y_1 = 0.28$ y $y_2 = 0.72$, a t = 60°C y P = 170 kPa.

b) Acetonitrilo(1)/éter dietílico(2) con fracciones mol $y_1 = 0.37$ y $y_2 = 0.63$, a t = 50°C y P = 120 kPa.

c) Cloruro de metilo(1)/cloruro de etilo(2) con fracciones mol $y_1 = 0.45$ y y_2 = 0.55, a t = 25°C y P = 100 kPa.

d) Nitrógeno(1)/amoniaco(2) con fracciones mol $y_1 = 0.83$ y $y_2 = 0.17$, a t = 20°C y P = 300 kPa.

e) Dióxido de azufre(1)/etileno(2) con fracciones mol $y_1 = 0.32$ y $y_2 = 0.68$, a t = 25°C y P = 420 kPa.

13.12. Para la mezcla de vapor binaria nitrógeno(1)/isobutano(2), calcule V, H^R, S^R y G^R con $y_1 = 0.35$, $y_2 = 0.65$, $t = 150$°C, y $P = 0.60$ bar mediante los métodos siguientes:

a) Suponga la mezcla como una solución ideal con propiedades de las especies puras dadas por las correlaciones de Lee/Kesler.

b) Aplique las correlaciones de Lee/Kesler directamente a la mezcla.

c) Utilice la ecuación de estado de Redlich/Kwong con las ecuaciones (13.16) y (13.17). En la ecuación (10.72), ajuste $k_{12} = 0.11$.

13.13. Para la mezcla binaria de vapor de sulfuro de hidrógeno(1)/etano(2), calcule V, H^R, S^R y G^R con $y_1 = 0.20$, $y_2 = 0.80$, $t = 140$°C, y $P = 80$ bar mediante los métodos siguientes:

a) Suponga la mezcla como una solución ideal con propiedades de las especies puras dadas por la correlación de Lee/Kesler.

b) Aplique las correlaciones de Lee/Kesler directamente a la mezcla.

c) Utilice la ecuación de estado de Redlich/Wong con las ecuaciones (13.16) y (13.17). En la ecuación (10.72), ajuste $k_{12} = 0.06$.

13.14. Utilice los valores de los parámetros calculados en la parte *c*) del problema (13.12), para estimar $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ para la mezcla de nitrógeno(1)/isobutano(2) del problema 13.12.

13.15. Utilizando los valores de los parámetros calculados en la parte *c*) del problema 13.13, estime $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ para la mezcla sulfuro de hidrógeno(1)/etano(2) del problema 13.13.

13.16. Si un sistema presenta EVL, al menos uno de los valores K debe ser mayor que 1.0 y al menos uno debe ser menor que 1.0. Ofrezca una prueba de esta observación.

13.17. Los cálculos de evaporación instantánea son más sencillos para los sistemas binarios que para el caso general de multicomponentes, debido a que las composiciones de equilibrio para uno binario son independientes de la composición general. Demuestre que, para un sistema binario en EVL,

$$x_1 = \frac{1-K_2}{K_1 - K_2} \qquad y_1 = \frac{K_1(1-K_2)}{K_1 - K_2}$$

$$\mathcal{V} = \frac{z_1(K_1 - K_2) - (1-K_2)}{(K_1 - 1)(1 - K_2)}$$

13.18. Suponiendo la validez de las gráficas DePriester, haga los cálculos siguientes de EVL para el sistema metano(1)/etileno(2)/etano(3):

a) P BURBUJA, dadas $x_1 = 0.10$, $x_2 = 0.50$ y $t = -60$ (°F).

b) P ROCÍO, dadas $y_1 = 0.50$, $y_2 = 0.25$ y $t = -60$ (°F).

c) T BURBUJA, dadas $x_1 = 0.12$, $x_2 = 0.40$ y $P = 250$ (psia).

d) T ROCÍO, dadas $y_1 = 0.43$, $y_2 = 0.36$ y $P = 250$ (psia).

13.19. Suponiendo la validez de las gráficas DePriester, haga los cálculos siguientes de EVL para el sistema etano(1)/propano(2)/isobutano(3)/isopentano(4):

a) P BURBUJA, dadas $x_1 = 0.10$, $x_2 = 0.20$, $x_3 = 0.30$ y $t = 60$°C.

b) P ROCÍO, dadas $y_1 = 0.48$, $y_2 = 0.25$, $y_3 = 0.15$ y $t = 60$°C.

c) T BURBUJA, dadas $x_1 = 0.14$, $x_2 = 0.13$, $x_3 = 0.25$ y $P = 15$ bar.

d) T ROCÍO, dadas $y_1 = 0.42$, $y_2 = 0.30$, $y_3 = 0.15$ y $P = 15$ bar.

13.20. La corriente proveniente de un pozo de gas consiste en 50% mol de metano, 10% mol de etano, 20% mol de propano y 20% mol de n-butano. Esta corriente se alimenta en un condensador parcial mantenido auna presión de 250 (psia), donde su temperatura se lleva a 80 (°F). Determine la fracción molar del gas que se condensa y las composiciones de las fases líquida y de vapor que salen del condensador.

13.21. Una mezcla equimolar de n-butano y *n*-hexano, a presión P, se lleva a una temperatura de 95°C, en donde existe como una mezcla de vapor/líquido en equilibrio. Si la

fracción mol de n-hexano en la fase líquida es 0.75, ¿cuál es la presión *P* **(en bar),** cuál es la fracción molar del sistema que es líquida y cuál es la composición de la fase vapor?

13.22. Una mezcla que contiene 25% mol de *n*-pentano, 45% mol de n-hexano y 30% mol de n-heptano, se lleva a la condición de 175 (“F) y 2 (atm). ¿Qué fracción molar del sistema es líquida, y cuáles son las composiciones de las fases?

13.23. Una mezcla que contiene 15% mol de etano, 35% mol de propano y 50% mol de n-butano, se lleva a una condición de 40°C a una presión ***P.*** Si la fracción molar de líquido en el sistema es 0.40, ¿cuál es la presión *P* (en bar) y cuáles son las composiciones de las fases líquida y de vapor?

13.24. Una mezcla que contiene 1% mol de etano, 5% mol de propano, 44% mol de n-butano y 50% mol de isobutano, se lleva a una condición de 70 (“F) a la presión ***P.*** Si la fracción molar del sistema que es vapor es 0.2, ¿cuál es la presión *P*, y cuáles son las composiciones de las fases de vapor y de líquido?

13.25. Una mezcla de 30% mol de metano, 10% mol de etano, 30% mol de propano y 30% mol de n-butano se lleva a una condición de 5°C a la presión ***P,*** en donde existe como una mezcla vapor/líquido en equilibrio. Si la fracción mol del metano en la fase vapor es 0.90, ¿cuál es la presión *P* (en bar)?

13.26. El plato superior de una columna de destilación y el condensador están a una presión de 20 (psia). El líquido del plato superior es una mezcla equimolar de n-butano y n-pentano. El vapor del plato superior, considerado en equilibrio con el líquido, va al condensador, en donde 50 moles por ciento del vapor se condensa. ¿Cuál es la temperatura del plato superior? ¿Cuáles son la.temperatura y la composición del vapor que sale del condensador?

13.27. Se separa n-butano de una mezcla gaseosa equimolar de metanoln-butano por compresión del gas, a la presión *P* y a 40°C. Si 40 % de lo que se alimenta sobre una base molar se condensa, ¿cuál es la presión *P* (en bar) y cuáles son las composiciones de las fases vapor y líquida resultantes?

CAPÍTULO 14

TOMAS EN EQUILIBRIO DE FASES

14.1 Equilibrio y estabilidad

Considere un sistema cerrado que contiene un número arbitrario de especies y comprende un número arbitrario de fases, en el cual la temperatura y la presión son uniformes (aunque no necesariamente constantes). Se supone que el sistema inicialmente no está en estado de equilibrio con respecto a la transferencia de masa entre las fases y la reacción química. Cualesquiera cambios que ocurran en el sistema son necesariamente irreversibles, y llevan al sistema más cerca de un estado de equilibrio. Es posible imaginar que el sistema está colocado en un ambiente de tal modo que el sistema y sus alrededores siempre están en equilibrio térmico y mecánico. El intercambio de calor y el trabajo de expansión se llevan a cabo reversiblemente. Bajo estas condiciones, el cambio de entropía de los alrededores está dado por

$$dS_{\text{alr}} = \frac{dQ_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{-dQ}{T}$$

El término final se aplica al sistema, para el cual la transferencia de calor dQ tiene un signo opuesto al de dQ_{alr}, y la temperatura del sistema T remplaza a T_{alr}, porque ambas deben ser del mismo valor para una transferencia reversible de calor. La segunda ley requiere que

$$dS^t + dS_{\text{alr}} \geq 0$$

donde S^t es la entropía total del sistema. La combinación de estas expresiones da, al reacomodarlas,

$$dQ \leq T\,dS^t \tag{14.1}$$

La aplicación de la primera ley da

$$dU^t = dQ + dW = dQ - P\,dV^t$$

o bien

$$dQ = dU^t + P\,dV^t$$

La combinación de esta ecuación con la ecuación (14.1) resulta en

$$dU^t + P\,dV^t \leq dS^t$$

0

$$\boxed{dU^t + P\,dV^t - T\,dS^t \leq 0} \qquad (14.2)$$

Como esta relación comprende sólo propiedades, debe ser satisfecha por los cambios en el estado de *cualquier* sistema cerrado de T y P uniformes, sin restricción de las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica supuesta en su derivación. La desigualdad se aplica a todo cambio incrementa1 del sistema entre los estados de no equilibrio e indica la dirección del cambio que lleva hacia el equilibrio. La igualdad se mantiene para los cambios entre los estados de equilibrio (procesos reversibles). Así, la ecuación (6.1) es justamente un caso especial de la ecuación (14.2).

La ecuación (14.2) es tan general que la aplicación a problemas prácticos es difícil; las versiones restringidas son mucho más útiles. Por ejemplo, por inspección se ve que

$$(dU^t)_{S^t, V^t} \leq 0$$

en donde los subíndices especifican las propiedades que se mantienen constantes. De modo similarmente, para los procesos que se efectúan a U^t y V^t constantes,

$$(dS^t)_{U^t, V^t} \geq 0$$

Un sistema aislado está necesariamente restringido a una energía interna y a un volumen constantes, y para un sistema tal se deduce directamente de la segunda ley que la última ecuación es válida.

Si un proceso esta restringido para que ocurra a T y P constantes, entonces la ecuación (14.2) se puede escribir

$$dU^t_{T,P} + d(PV^t)_{T,P} - d(TS^t)_{T,P} \leq 0$$

o bien

$$d(U^t + PV^t - TS^t)_{T,P} \leq 0$$

A partir de la definición de la energía de Gibbs [ecuación (6.3)],

$$G^t = H^t - TS^t = U^t + PV^t - TS^t$$

Por consiguiente,

$$\boxed{(dG^t)_{T,P} \leq 0} \qquad (14.3)$$

Entre las posibles especializaciones de la ecuación (14.2), ésta es la más útil, porque ***T*** y ***P*,** que se miden con facilidad, son más convenientes como constantes que otros pares de variables, por ejemplo U^t y V^t.

La ecuación (14.3) indica que todos los procesos irreversibles que ocurren a ***T*** y P constantes se efectúan en una dirección tal que causan una disminución en la energía de Gibbs del sistema. Por consiguiente:

> ***El estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel estado para el cual la energía total de Gibbs es un mínimo con respecto*** a ***todos los cambios posibles*** a las ***T*** y ***P*** dadas.

Este criterio de equilibrio proporciona un método general para la determinación de los estados de equilibrio. Se escribe una expresión para G^t como función de los números de moles (números de mol) de las especies en las diversas fases, y entonces se encuentra el conjunto de valores para los números de moles que minimiza a G^t, sujeta a las restricciones de conservación de masa. Este procedimiento se puede aplicar a problemas de equilibrio de fases, reacción química o equilibrio combinado de fases y reacción química; es más útil para problemas complejos de equilibrio y se ilustra para el equilibrio de la reacción química en la sección 15.9.

En el estado de equilibrio pueden ocurrir variaciones diferenciales en el sistema, a ***T y P*** constantes, sin producir ningún cambio en G^t. Éste es el significado de la igualdad en la ecuación (14.3). Así, otra forma de este criterio de equilibrio es

$$\boxed{(dG^t)_{T,P} = 0} \qquad (14.4)$$

Para aplicar esta ecuación, se desarrolla una expresión para dG^t como función del número de moles de las especies en las diversas fases y se ajusta igual a cero. La ecuación resultante, junto con las que representan la conservación de masa, proporciona ecuaciones de trabajo que funcionan para la resolución de problemas de equilibrio. La ecuación (14.4) lleva directamente a la ecuación (10.6) para el equilibrio de fases y se aplica al equilibrio de reacción química en la sección 15.3.

La ecuación (14.3) proporciona un criterio que se debe satisfacer por cualquier fase sencilla que sea ***estable*** con respecto a la alternativa de que se separe en dos fases. Requiere que la energía de Gibbs de un estado de equilibrio esté en su valor mínimo con respecto a todos los cambios posibles a las ***T*** y ***P*** dadas. Así, por ejemplo, cuando se lleva a cabo una mezcla de dos líquidos a ***T*** y ***P*** constantes, la energía total de Gibbs debe decrecer, porque el estado mezclado debe tener una energía de Gibbs inferior respecto al estado no mezclado. Se puede escribir

$$G^t \equiv nG < \sum n_i G_i$$

A partir de la cual

$$G < \sum_i x_i G_i$$

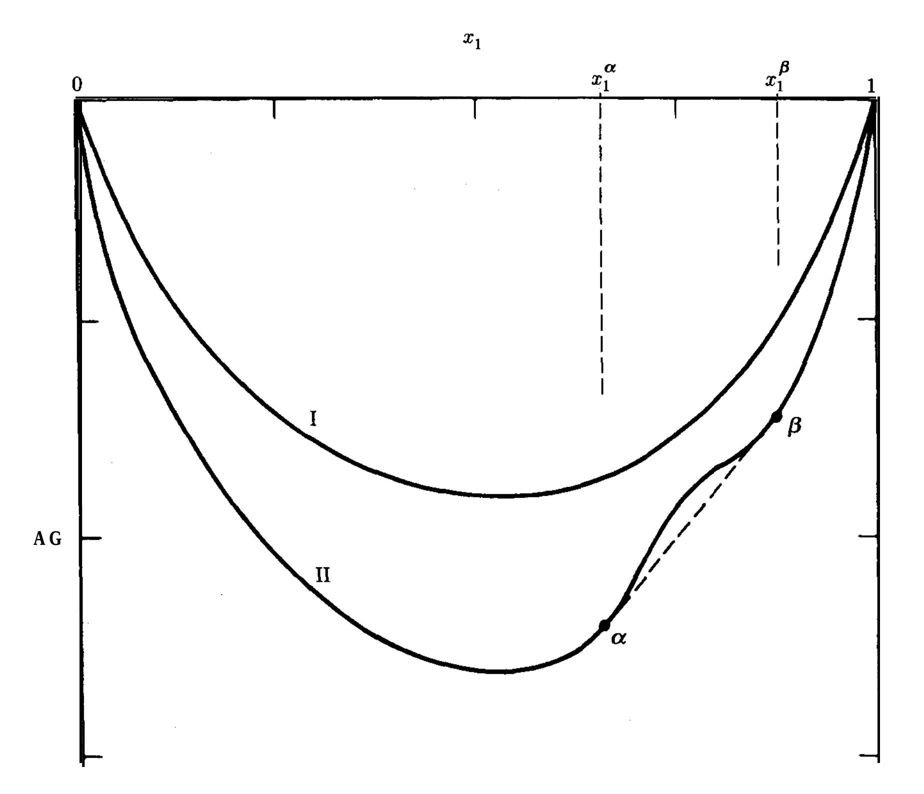


Figura 14.1: Cambio de energía de Gibbs en el mezclado. Curva 1, miscibilidad completa; curva II, existen dos fases entre a y b.

o bien

$$G - \sum_i x_i G_i < 0 \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

De acuerdo con la definición de la ecuación (11.29), la cantidad a la izquierda es el cambio de energía de Gibbs en el mezclado. Por consiguiente,

$$\text{AG} < 0$$

Así, como se hizo notar en la sección 11.3, el cambio de energía de Gibbs en el mezclado debe ser siempre negativo, y una gráfica de AG contra x_1 para un sistema binario siempre se debe mostrar por una de las curvas de la figura 14.1. Sin embargo, con respecto a la curva II, hay una consideración posterior. Si cuando se lleva a cabo la mezcla, un sistema puede alcanzar un valor menor de la energía de Gibbs formando ***dos*** fases en lugar de formar una sola, entonces el sistema se separa en dos fases. Esto es, en efecto, la situación representada entre los puntos α y β en la curva II de la figura 14.1, porque la línea recta punteada que conecta

los puntos α y β representa al AG que se podría obtener para el intervalo de estados que consisten en dos fases de composiciones x_1^α y x_1^β , en varias proporciones. Así, la curva sólida que se muestra entre los puntos α y β no puede representar una fase estable con respecto a la separación de las fases. Los estados de equilibrio que se establecen entre α y β constan de dos fases.

Estas consideraciones llevan al criterio siguiente de estabilidad para un sistema binario de una sola fase. A temperatura y presión constantes, AG y su primera y segunda derivadas deben ser funciones continuas de x_1, y la segunda derivada debe ser alguna que siempre satisfaga la desigualdad

$$\boxed{\frac{d^2\,\Delta G}{dx_1^2} > 0 \qquad (T,\ P\ \text{constantes})}$$

Dado que T es constante, igualmente se puede escribir

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} > 0 \qquad (T,\ P\ \text{constantes}) \tag{14.5}$$

Este requerimiento tiene varias consecuencias. La ecuación (11.30), reacomodada y escrita para un sistema binario, se convierte en

$$\frac{\Delta G}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{G^E}{RT}$$

a partir de la cual

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dx_1} = \ln x_1 - \ln x_2 + \frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$

Y

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} = \frac{1}{x_1x_2} + \frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2}$$

De donde, es equivalente a la ecuación (14.5), la estabilidad requiere que

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1x_2} \qquad (T,\ P\ \text{constantes}) \tag{14.6}$$

Además, nótese mediante la ecuación (11.5) que, para una mezcla binaria,

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

de donde

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 + x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

Al incorporar la ecuación (ll. 6), la forma del coeficiente de actividad de la ecuación de Gibbs/Duhem, se reduce esto a

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2$$

Una segunda diferenciación da

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} - \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

y una segunda aplicación de la ecuación de Gibbs/Duhem produce

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1}$$

Esta ecuación, en combinación con la ecuación (14.6), da

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} > -\frac{1}{x_2} \qquad (T, P \text{ constantes})$$

la cual es otra condición de estabilidad, equivalente a la ecuación (14.5) de la cual deriva finalmente. Se deduce directamente otro criterio de estabilidad, por ejemplo,

$$\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes})$$

Y

$$\frac{d\mu_1}{dx_1} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes})$$

Las tres últimas condiciones de estabilidad pueden igualmente escribirse para la especie 2; así, para ***cualquier*** especie en una mezcla binaria, se tiene

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_i} > -\frac{1}{x_i} \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{14.7}$$

$$\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{14.8}$$

$$\frac{d\mu_i}{dx_i} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{14.9}$$

Ejemplo 14.1 Los criterios de estabilidad se aplican a una fase en particular. No obstante, no existe algo que impida su aplicación a problemas de equilibrio de fases, en donde la fase de interés (por ejemplo, una mezcla líquida) está en equilibrio con otra fase (por ejemplo, una mezcla de vapor). Considere al equilibrio isotérmico binario vapor/líquido a presiones lo suficientemente bajas como para que la fase de vapor se pueda tomar como una mezcla de gas ideal. ¿Cuáles son las consecuencias de la estabilidad de fase líquida sobre las características de los diagramas *Pxy* isotérmicos como aquellos de la figura 12.9%

SOLUCIÓN Ponga su atención inicialmente en la fase ***liquida.*** Mediante la ecuación (14.8) aplicada a la especie 1,

$$\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} = \hat{f}_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} > 0$$

de donde, dado que $\hat{f}_1$ no puede ser negativa,

$$\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} > 0$$

De modo similar, la aplicación de la ecuación (14.8) a la especie 2, y observando que $dx_2 = -dx_1$, se ve que

$$\frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} < 0$$

La combinación de las dos últimas desigualdades da

$$\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{A}$$

la cual es la base de la primera parte de este análisis. Dado que $\hat{f}_i^v = y_i P$ para una mezcla de gas ideal, y como $\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v$ para EVL, el lado izquierdo de la ecuación ***(A)*** se puede escribir

$$\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} = \frac{d \ln y_1 P}{dx_1} - \frac{d \ln y_2 P}{dx_1} = \frac{d \ln y_1}{dx_1} - \frac{d \ln y_2}{dx_1}$$

$$= \frac{1}{y_1}\frac{dy_1}{dx_1} - \frac{1}{y_2}\frac{dy_2}{dx_1} = \frac{1}{y_1}\frac{dy_1}{dx_1} + \frac{1}{y_2}\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{1}{y_1 y_2}\frac{dy_1}{dx_1}$$

Así, la ecuación (A) da

$$\frac{dy_1}{dx_1} > 0 \qquad (B)$$

la cual es una característica esencial del EVL binario. Nótese que, aunque P no es constante para EVL isotérmico, la ecuación *(A)* aún es válida, porque su aplicabilidad *es* a la fase *liquida,* para la cual las propiedades son relativamente insensibles a la presión.

La segunda parte de este análisis describe la forma de la fugacidad de la ecuación de Gibbs/Duhem, ecuación (11.3), aplicada de nuevo a la fase *líquida*:

$$x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} = 0 \qquad (T,\ P \text{ constantes}) \qquad (11.3)$$

De nuevo se debe notar que $\hat{f}_i = y_i P$ para EVL a baja presión. De donde

$$x_1 \frac{d \ln y_1 P}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln y_2 P}{dx_1} = 0$$

a partir de la cual se encuentra, mediante manipulaciones similares a las utilizadas para desarrollar la ecuación *(B)* , que

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1 y_2}\frac{dy_1}{dx_1} \qquad (C)$$

Dado que mediante la ecuación (B) $dy_1/dx_1 > 0$, la ecuación (C) asevera que el signo de dP/dx_1 es el mismo que el signo de la cantidad $y_1 - x_1$.

La última parte de este análisis se basa en matemáticas sencillas, de acuerdo con las cuales, a T constante,

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{dP/dx_1}{dy_1/dx_1} \qquad (D)$$

Pero por la ecuación *(B),* $dy_1/dx_1 > 0$. Así, dP/dy_1 tiene el mismo signo que dP/dx_1.

En resumen, el requerimiento de estabilidad implica lo siguiente para el EVL en sistemas binarios a temperatura constante

$$\boxed{\frac{dy_1}{dx_1} > 0, \qquad \frac{dP}{dx_1},\ \frac{dP}{dy_1},\ \text{y } (y_1 - x_1) \text{ tienen el mismo signo}}$$

En un azeótropo, donde $y_1 = x_1$

$$\frac{dP}{dx_1} = 0 \qquad \text{y} \qquad \frac{dP}{dy_1} = 0$$

Aunque se han derivado para condiciones de baja presión, estos resultados son de validez general, como se ilustra por los datos de EVL que se muestran en la figura **12.9.**

14.2 Equilibrio líquido/líquido (ELL)

Muchos pares de especies químicas que se deben mezclar para formar una sola fase líquida dentro de cierto límites de composición podrían no satisfacer el criterio de estabilidad de la ecuación (14.5). Por consiguiente, tales sistemas, se separan en este intervalo de composición en dos fases líquidas de composiciones diferentes. Si las fases están en equilibrio termodinámico, el fenómeno es un ejemplo del ***equilibrio líquido/líquido*** (ELL), el cual es importante para operaciones industriales ,por ejemplo, la extracción con disolventes.

Los criterios de equilibrio para ELL son los mismos que para el EVL, es decir, uniformidad de T y P y de la fugacidad $\hat{f}_i$, para cada una de las especies químicas a través de ambas fases. Para el ELL en un sistema de N especies a T y P uniformes, se identifican las fases líquidas por medio de subíndices α y β, y se escriben los criterios de equilibrio como:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

Con la introducción de los coeficientes de actividad, esto se convierte en

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta$$

Si cada especie pura puede existir como líquido a la temperatura del sistema, $f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i$, y la última ecuación se convierte en

$$\boxed{x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{14.10}$$

En la ecuación (14.10), los coeficientes de actividad γ_i^α y γ_i^β derivan de la *misma función* G^E/RT; así, funcionalmente son idénticos, y se distinguen matemáticamente sólo por las fracciones mol a las cuales se aplican. Para un sistema líquido/líquido que contiene N especies químicas

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \ldots, x_{N-1}^\alpha, T, P) \tag{14.11a}$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \ldots, x_{N-1}^\beta, T, P) \tag{14.11b}$$

De acuerdo con las ecuaciones (14.10) y (14. ll), se puede escribir N ecuaciones de equilibrio en 2N variables intensivas (T, P y N $-$ 1 fracciones mol independientes para cada fase). La resolución de las ecuaciones de equilibrio para ELL, por lo tanto, requiere una especificación previa de valores numéricos para N de las variables intensivas. Esto está de acuerdo con la regla de las fases, ecuación (2.1 1), para la cual $F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + N = N$. El mismo resultado se obtiene para EVL sin restricciones especiales sobre el estado de equilibrio.

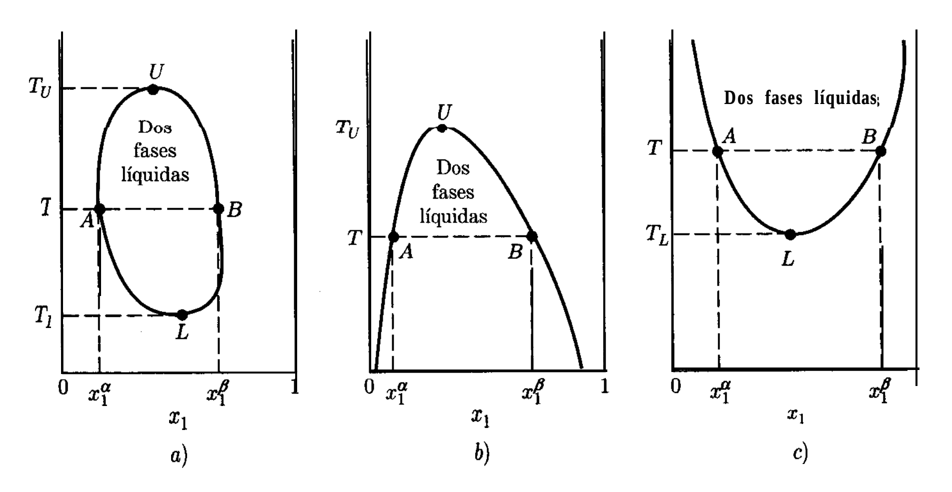


Figura 14.2: Tres tipos de diagramas de solubilidad líquido/líquido a presión constante.

En la descripción general de ELL, se puede considerar cualquier número de especies, y la presión puede ser una variable significativa. Aquí se tratará un caso especial más sencillo (aunque importante), el ELL binario, ya sea a presión constante o a temperaturas reducidas, suficientemente bajas como para que el efecto de la presión sobre los coeficientes de actividad se pueda ignorar. Pero para una fracción mol independiente por fase, la ecuación (14.10) da

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \tag{14.12a}$$

Y

$$(1 - x_1^\alpha)\gamma_1^\alpha = (1 - x_1^\beta)\gamma_2^\beta \tag{14.12b}$$

en donde

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, T) \tag{14.13a}$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, T) \tag{14.13b}$$

Aquí se tienen dos ecuaciones y tres variables (x_1^α, x_1^β y T); la fijación de una de las variables permite la resolución de las ecuaciones (14.12) para las dos restantes. Dado que $\ln \gamma_i$, con preferencia a γ_i, es una función termodinámica más natural, la aplicación de las ecuaciones (14.12) a menudo se desprende de los reacomodos

$$\ln \frac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta} = \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \tag{14.14a}$$

Y

$$\ln \frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta} = \ln \frac{1 - x_1^\beta}{1 - x_1^\alpha} \tag{14.14b}$$

Para condiciones de presión constante, o cuando los efectos de la presión pueden ser ignorados , se muestra en forma más conveniente el ELL binario en un ***diagrama de solubilidad,*** esto es, una gráfica de T contra x_1. En la figura 14.2 se ilustran tres tipos de diagramas binarios de solubilidad. El primer diagrama (figura 14.2*a*) muestra curvas (curvas ***binodales)*** que definen una "isla" y representan las composiciones de las fases coexistentes: la curva UAL, la de la fase α (rica en la especie 2) y la curva UBL, la de la fase β (rica en la especie 1). Las composiciones en equilibrio x_1^α y x_1^β a una T particular son definidas por las intersecciones de una ***linea horizontal de*** correlación y las curvas binodales. La temperatura T_L es una ***temperatura consoluta*** inferior o una ***temperatura critica de solución*** inferior (LCST); la ***temperatura*** T_U es una ***temperatura consoluta*** superior, o una ***temperatura critica de solución*** superior (UCST). A temperaturas entre T_L y T_U, es posible el ELL; para $T < T_L$ y $T > T_U$, se obtiene una sola fase líquida para el intervalo completo de composiciones. Los puntos consolutos son análogos a los puntos críticos líquido/gas de un fluido puro; son estados limitantes del equilibrio de dos fases para los cuales todas las propiedades de las dos fases en equilibrio son idénticas.

Realmente, el comportamiento que se muestra en la figura 14.2*a* se observa con poca frecuencia; las curvas binodales de ELL usualmente son interrumpidas por alguna otra transición de fase. Cuando las curvas binodales intersectan la curva de congelación, sólo puede existir una UCST (figura 14.2*b*); cuando intersectan la curva de punto de burbuja de EVL, sólo puede existir una LCST (figura 14.2*c*); cuando intersectan ambas, no existen puntos consolutos, y se observa un cuarto tipo de comportamiento.[1]

Así, es obvio que los sistemas verdaderos presenten una diversidad de comportamientos del ELL. La base termodinámica para el cálculo, o la correlación, de ELL es una expresión para G^E/RT, a partir de la cual se derivan los coeficientes de actividad. La capacidad de una expresión en particular para adecuarse está determinada por su capacidad para acomodarse a las diferentes características ilustradas en la figura 14.2. Esta es una prueba severa, porque a diferencia de su papel en el EVL a baja presión, en donde representan las correcciones a la ley de Raoul, aquí los coeficientes de actividad son la única contribución termodinámica al cálculo de un ELL.

Ejemplo 14.2 Un caso limitante de ELL binario es aquel para el cual la fase α está muy diluida en la especie 1 y la fase β está muy diluida en la especie 2. En este caso, con una buena aproximación,

$$\gamma_1^\alpha \simeq \gamma_1^\infty \qquad \gamma_2^\alpha \simeq 1 \qquad \gamma_1^\beta \simeq 1 \qquad \gamma_2^\beta \simeq \gamma_2^\infty$$

La sustitución en las ecuaciones de equilibrio, las ecuaciones (14.12) dan

$$x_1^\alpha \gamma_1^\infty \simeq x_1^\beta \qquad 1 - x_1^\alpha \simeq (1 - x_1^\beta)\gamma_2^\infty$$

[1]Un tratamiento comprensible del ELL es dado por J. M. Sorensen, T. Magnussen, l? Rasmussen y Aa. Fredenslund, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 2, pp. 297-309, 1979; vol. 3, pp. 47-82, 1979; vol. 4, pp. 151-163, 1980. F'ara una recopilación de datos, ver W. Arlt, M. E. A. Macedo, P. Rasmussen y J. M. Sorensen, *Liquid-Liquid Equilibrium* Data *Collection*, Chemistry Data Series, vol. V, Partes 1-4, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1979-1987.

y la solución para las fracciones mol da las expresiones aproximadas

$$x_1^\alpha = \frac{\gamma_2^\infty - 1}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \qquad (A)$$

$$x_1^\beta = \frac{\gamma_1^\infty(\gamma_2^\infty - 1)}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \qquad (B)$$

Alternativamente, se puede resolver para los coeficientes de actividad a dilución infinita, obteniendo

$$\gamma_1^\infty = \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \qquad (C)$$

$$\gamma_2^\infty = \frac{1 - x_1^\alpha}{1 - x_1^\beta} \qquad (D)$$

Las ecuaciones *(A)* y (B) dan estimaciones de orden de magnitud de las composiciones de equilibrio a partir de expresiones de dos parámetros para G^E/RT, en donde las γ_i^∞ a menudo se relacionan con los parámetros de un modo sencillo. Las ecuaciones (C) y *(D)* sirven para la función opuesta; proporcionan expresiones explícitas sencillas para las γ_i^∞ en términos de composiciones medibles del equilibrio. Las ecuaciones (C) y *(D)* demuestran que las desviaciones positivas del comportamiento de gas ideal promueven el ELL para

$$\gamma_1^\infty \simeq \frac{1}{x_1^\alpha} > 1 \qquad \text{y} \qquad \gamma_2^\infty \simeq \frac{1}{x_2^\beta} > 1$$

El ejemplo extremo de ELL binario es el de la *inmiscibilidad completa* de las dos especies. Cuando $x_1^\alpha = x_2^\beta = 0$, γ_1^β y γ_2^α son la unidad, y las ecuaciones (14.12) requieren, por consiguiente, que

$$\gamma_1^\alpha = \gamma_2^\beta = \infty$$

Hablando estrictamente, quizá no haya dos líquidos que sean completamente inmiscibles. Sin embargo, las solubilidades reales son tan pequeñas (por ejemplo, para algunos sistemas de hidrocarburos/agua) que las idealizaciones $x_1^\alpha = x_2^\beta = 0$ dan aproximaciones adecuadas para cálculos prácticos (ejemplo 14.7).

Ejemplo 14.3 La expresión más sencilla para G^E/RT capaz de predecir el ELL, es la ecuación de un parámetro

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1x_2 \qquad (A)$$

para la cual

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 = A(1-x_1)^2 \qquad \text{y} \qquad \ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

Al especializar estas- dos expresiones a las fases α y β y combinándolas con las ecuaciones (14.14) se tiene

$$A[(1-x_1^\alpha)^2 - (1-x_1^\beta)^2] = \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \tag{B}$$

Y

$$A[(x_1^\alpha)^2 - (x_1^\beta)^2 = \ln \frac{1-x_1^\beta}{1-x_1^\alpha} \tag{C}$$

Dado un valor del parámetro A, se encuentran las composiciones en equilibrio x_1^α y x_1^β como la solución a las ecuaciones *(B) y (C).*

Las curvas de solubilidad implicadas por la ecuación *(A)* son simétricas respecto a $x_1 = 0.5$, por la sustitución de la relación

$$x_1^\beta = 1 - x_1^\alpha \tag{D}$$

en las ecuaciones *(B)* y (C), reduce ambas a la misma ecuación:

$$A(1-2x_1) = \ln \frac{1-x_1}{x_1} \tag{E}$$

Cuando $A > 2$, esta ecuación tiene tres raíces reales: $x_1 = 1/2$, $x_1 = r$ y $x_1 = 1 - r$, en donde $0 < r < 1/2$. Las dos últimas raíces son las composiciones en equilibrio (x_1^α y x_1^β), mientras que la primera raíz es una solución trivial. Para $A < 2$, sólo existe la solución trivial; el valor $A = 2$ corresponde a un punto consoluto, donde convergen las tres raíces en el valor de $1/2$. La tabla siguiente muestra valores de A calculados a partir de la ecuación (E) para varios valores de x_1^α ($= 1 - x_1^\beta$). Nótese, particularmente, la sensibilidad de x_1^α para incrementos pequeños en A a partir de su valor limitante de 2.

A	x_1^α	A	x_1^α
2.0	0.5	2.4780	0.15
2.0067	0.45	2.7465	0.1
2.0273	0.4	3.2716	0.05
2.0635	0.35	4.6889	0.01
2.1182	0.3	5.3468	0.005
2.1972	0.25	6.9206	0.001
2.3105	0.2	7.6080	0.0005

La forma real de una curva de solubilidad es determinada por la dependencia con respecto a la temperatura de G^E/RT. F'ara ilustrar esto, considérese la siguiente dependencia con respecto a T del parámetro A en la ecuación *(A):*

$$A = \frac{a}{T} + b - c \ln T \tag{F}$$

en donde a, b y c son constantes. Por medio de la ecuación (10.93), esto implica que la entalpía en exceso H^E es lineal en T, y que la capacidad calorífica en exceso C_P^E es independiente de T:

$$H^E = R(a + cT)x_1x_2 \tag{G}$$

$$C_P^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T}\right)_{P,x} = Rcx_1x_2 \tag{H}$$

La entalpía en exceso y la dependencia de A en función de la temperatura están relacionadas directamente. A partir de la ecuación (F),

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{1}{T^2}(a + cT)$$

La combinación de esta ecuación con la ecuación (G) produce

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{H^E}{x_1x_2RT^2}$$

Así, dA/dT *es* negativo para un sistema endotérmico (H^E positivo) y positivo para un sistema exotérmico (H^E negativo). Un valor negativo de dA/dT en un punto consoluto implica una UCST, porque A decrece a 2.0 a medida que la ***T se incrementa.*** Inversamente, un valor positivo implica una LCST, porque A disminuye a 2.0 a medida que la ***T decrece.*** Por lo tanto, un sistema descrito por las ecuaciones ***(A) y*** (P) presenta una UCST si es endotérmico en el punto consoluto y una LCST si es exotérmico en el punto consoluto. La ecuación (P) escrita para un punto consoluto ***(A = 2) se*** convierte en

$$T \ln T = \frac{a}{c} - \left(\frac{2 - b}{c}\right) T \tag{I}$$

Dependiendo de los valores de a, b y c, esta ecuación tiene cero, una o dos raíces de temperatura.

Como ejemplo, se tratarán sistemas binarios hipotéticos descritos por las ecuaciones *(A)* y (F) para los cuales el ELL se obtiene en el intervalo de temperatura de 250 a 450 K. Si se ajusta c = 3.0, se hace positiva la capacidad calorífica en exceso, independientemente de T, por lo cual, mediante la ecuación ***(H),*** el valor máximo (a $x_1 = x_2 = 0.5$) es 6.24 J mol^{-1} K^{-1}. Considere primero el caso para el cual

$$A = \frac{-975}{T} + 22.4 - 3 \ln T$$

Aquí, la ecuación (I) tiene dos raíces que corresponden a LCST y UCST:

$$T_L = 272.9 \qquad y \qquad T_U = 391.2 \text{ K}$$

Con los valores de A se traza una gráfica contra T en la figura 14.3a y la curva de solubilidad [a partir de la ecuación (E)] se muestra en la figura 14.3b. Este caso — de un rizo de solubilidad cerrado- es del tipo que se muestra en la figura 14.2a. Requiere que H^E cambie *de* signo en el intervalo de temperatura para la cual se obtiene el ELL.

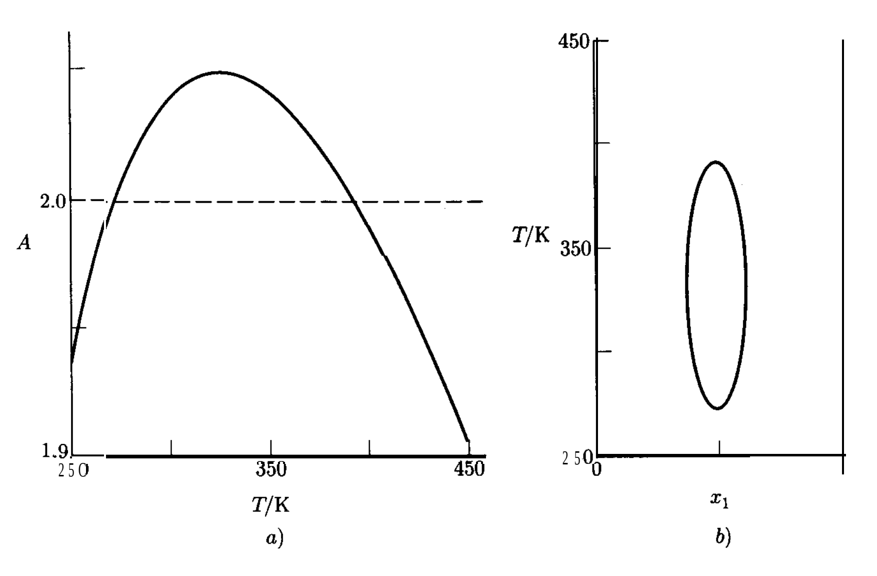


Figura *14.3:* *a*) *A* contra *T,* *b*) Diagrama de solubilidad para un sistema binario descrito por $G^E/RT = Ax_1x_2$, con $A = -975/T + 22.4 - 3 \ln T$. ($H^E$ cambia de signo.)

Como un segundo caso, sea

$$A = \frac{-540}{T} + 21.1 - 3 \ln T$$

Aquí, la ecuación (*I*) sólo tiene *una* raíz, en el intervalo de temperatura de 250 a 450 K; es una UCST, $T_U = 346.0$ K, porque la ecuación (G) da una H^E positiva a esta temperatura. Los valores de *A* y la curva de solubilidad correspondiente se dan en la figura 14.4.

Finalmente, sea

$$A = \frac{-1500}{T} + 23.9 - 3 \ln T$$

Este caso es similar al segundo, en donde sólo hay una *T* (*339.7* K) que resuelve la ecuación (*I*) para el intervalo de temperatura considerado. Sin embargo, ésta es una LCST, porque H^E ahora es negativa. Los valores de *A* y la curva de solubilidad se muestran en la figura 14.5.

El ejemplo 14.3 demuestra en forma de "fuerza bruta" que el ELL no se puede predecir por la expresión $G^E/RT = Ax_1x_2$ para valores de $A < 2$. Si la meta sólo es determinar bajo qué condiciones puede ocurrir el ELL, pero no encontrar la composición de las fases coexistentes, entonces en su lugar sólo se deben aplicar los criterios de estabilidad de la sección 14.1 y determinar bajo qué condiciones son satisfechos. Se ilustra este procedimiento mediante un ejemplo.

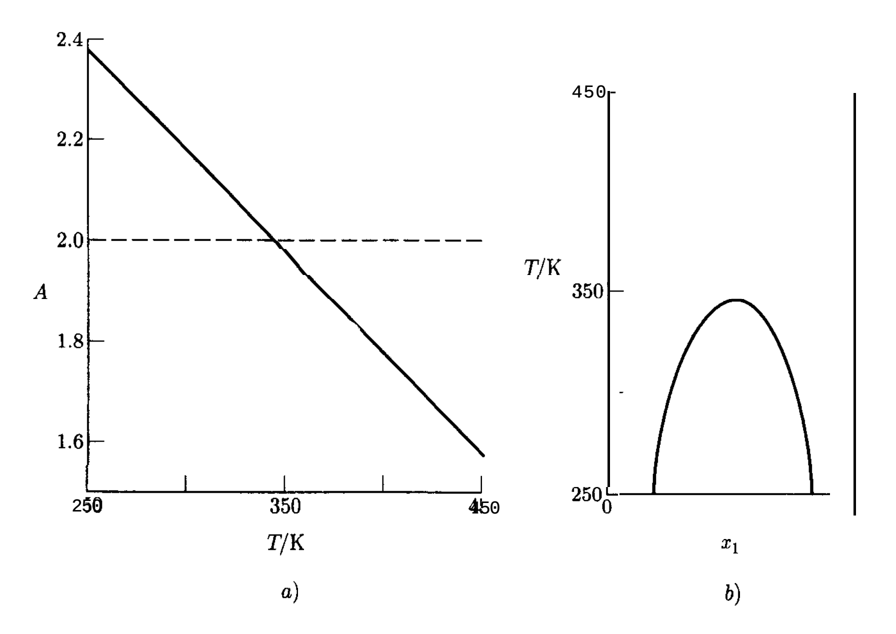


Figura 14.4: *a)* *A* contra *T*; *b)* Diagrama de solubilidad para un sistema binario descrito por $G^E/RT = Ax_1x_2$, con $A = -540/T + 21.1 - 3 \ln T$. ($H^E$ es positiva.)

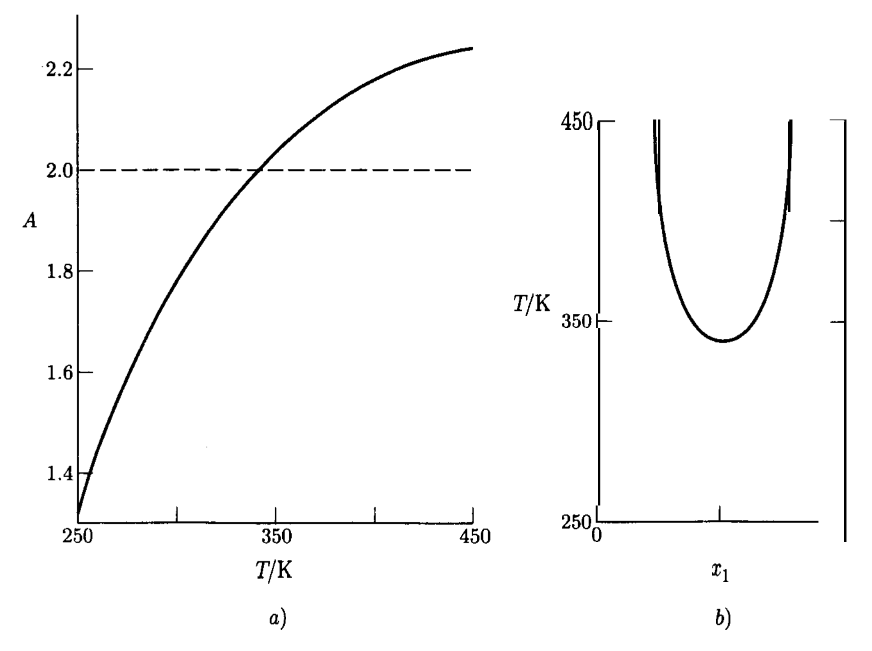


Figura 14.5: *a)* *A* contra *T*; *b)* Diagrama de solubilidad para un sistema binario descrito por $G^E/RT = Ax_1x_2$, con $A = -1\,500/T + 23.9 - 3 \ln T$. ($H^E$ es negativa.)

Ejemplo 14.4 El resultado de que **ELL** se predice por medio de la expresión $G^E/RT = Ax_1x_2$, sólo para $A \geq 2$, se obtiene fácilmente por análisis de estabilidad. Por ejemplo, al aplicar la desigualdad (14.6) se encuentra

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{d^2(Ax_1x_2)}{dx_1^2} = -2A$$

Por consiguiente, la estabilidad requiere que

$$2A < \frac{1}{x_1x_2}$$

El valor mínimo del lado derecho de esta desigualdad es 4, obtenida para $x_1 = x_2 = 1/2$; así, $A < 2$ produce la estabilidad de mezclas de una sola fase sobre todo el intervalo de la composición. Inversamente, si $A > 2$, entonces las mezclas binarias descritas por $G^E/RT = Ax_1x_2$ forman dos fases líquidas en alguna parte del intervalo de composición.

Ejemplo 14.5 Algunas expresiones para G^E/RT son incapaces de representar un **ELL**. Un ejemplo es la ecuación de Wilson, la ecuación (11.16):

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) \qquad (11.16)$$

Demuestre que los criterios de estabilidad se satisfacen para todos los valores de Λ_{12}, Λ_{21} Y x_1.

SOLUCIÓN Aquí se trabaja con la desigualdad (14.7), escrita para la especie 1 como

$$\frac{d\ln(x_1\gamma_1)}{dx_1} > 0$$

Para la ecuación de Wilson, $\ln \gamma_1$ está dado por la ecuación (11.17). La adición de $\ln x_1$ a ambos lados de la ecuación da

$$\ln(x_1\gamma_1) = -\ln\left(1 + \frac{x_2}{x_1}\Lambda_{12}\right) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right)$$

a partir de la cual se puede obtener

$$\frac{d\ln(x_1\gamma_1)}{dx_1} = \frac{x_2\Lambda_{12}^2}{x_1(x_1 + x_2\Lambda_{12})^2} + \frac{\Lambda_{21}^2}{(x_2 + x_1\Lambda_{21})^2}$$

Todas las cantidades del lado derecho de esta ecuación son positivas, y así

$$\frac{d\ln(x_1\gamma_1)}{dx_1} , 0$$

para todas las x_1 y para todos los Λ_{12} y Λ_{21} que no son cero." Así, la desigualdad (14.7) siempre es satisfecha y ELL no se puede representar mediante la ecuación de Wilson.

14.3 Equilibrio vapor/líquido/líquido (EVLL)

Se vio en la sección 14.2 que las curvas binodales que representan ELL pueden intersectar a la curva del punto de burbuja de EVL. Cuando esto sucede, se da origen al fenómeno de equilibrio vapor/líquido/líquido (EVLL). Un sistema binario, que consiste en dos fases líquidas y una fase de vapor en equilibrio, tiene (de acuerdo con la regla de las fases) sólo un grado de libertad. Para una presión dada, la temperatura y las composiciones de las tres fases son fijas. En un diagrama de temperatura/composición, los puntos que representan los estados de las tres fases en equilibrio caen en una línea horizontal en T^*. En la figura 14.6, los puntos C y *D* representan las dos fases líquidas, y el punto *E* representa la fase de vapor. Si se añade más de una especie a un sistema cuya composición global cae entre los puntos C y D, y si se mantiene la presión de equilibrio de las tres fases, la regla de las fases requiere que la temperatura y las composiciones de las fases permanezcan inalteradas. No obstante, las cantidades relativas de las fases se ajustan ellas mismas para reflejar el cambio de la composición general del sistema.

A temperaturas arriba de T^* en la figura 14.6, el sistema puede ser de una sola fase líquida, dos fases (líquido y vapor) o una sola fase de vapor, dependiendo de la composición global. En la región α, el sistema es un solo líquido rico en la especie 2; en la región β, es un solo líquido, rico en la especie 1. En la región α-V, el líquido y el vapor están en equilibrio. Los estados de las fases individuales caen sobre las líneas AC y AE. En la región β-V, las fases líquida y vapor, descritas por las líneas *BD* y *BE,* también existen en equilibrio. Finalmente, en la región designada V, el sistema es una sola fase de vapor. Abajo de la temperatura T^* de las tres fases, el sistema es enteramente líquido, con las características descritas en la sección 14.2; ésta es la región del ELL.

Cuando un vapor es enfriado a presión constante, sigue la trayectoria representada en la figura 14.6 por una línea vertical. Se muestran varias líneas de este tipo. Si una empieza en el punto k, el vapor alcanza primero su punto de rocío en la línea *BE* y posteriormente su punto de burbuja e,n la línea *BD,* en donde la condensación, a una sola fase líquida β, es completa. Este es el mismo proceso que tiene lugar cuando las especies son completamente miscibles. Si se empieza en el punto n, no ocurre condensación del vapor hasta que se alcanza la temperatura T^*. Entonces ocurre por entero la condensación a esta temperatura, produciendo las dos fases líquidas representadas por los puntos C y *D.* Si se empieza en un punto intermedio m, el proceso es una combinación de los dos que se acaban de describir. Después de haber alcanzado el punto de rocío, el vapor, que traza una trayectoria a lo largo de la línea *BE,* está en equilibrio con un líquido que, a su vez, traza una trayectoria a lo largo de la línea *BD.* Sin embargo, a la temperatura T^* la fase de

[2]Ambos Λ_{12} y Λ_{21} son positivos, *definidos*, porque $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 0$ dan valores infinitos para γ_1^∞ y γ_2^∞.

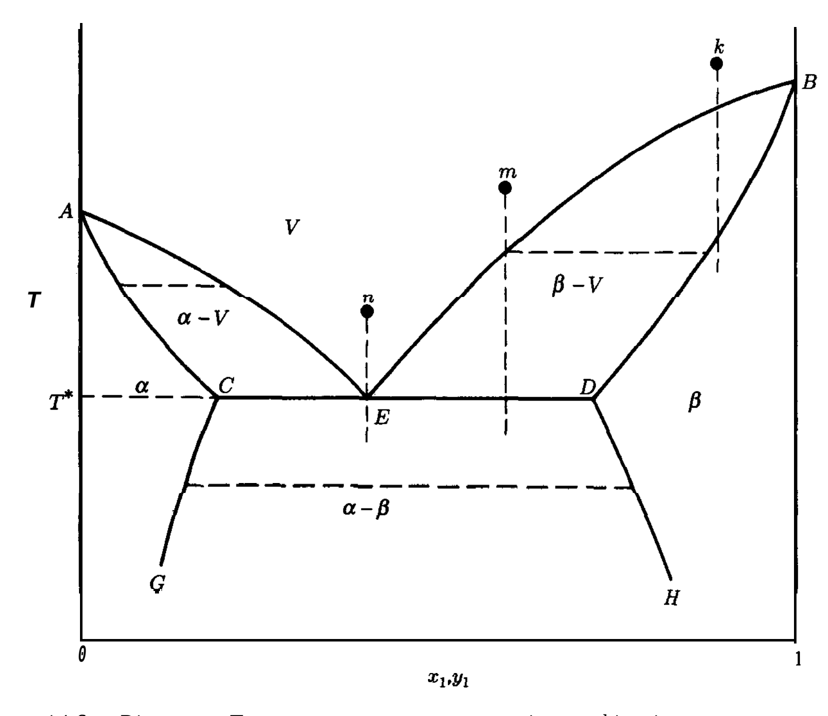


Figura 14.6: Diagrama *Txy* a *P* constante para un sistema binario que presenta EVLL.

vapor está en el punto *E.* Toda la condensación restante ocurre por lo tanto a esta temperatura, produciendo los dos líquidos de los puntos C y *D.*

La figura 14.6 se ha dibujado para una sola presión constante; las composiciones de las fases en equilibrio y, por tanto, la localización de las líneas cambian con la presión, pero la naturaleza general del diagrama es la misma dentro de un intervalo de presiones. Para la mayor parte de los sistemas, las especies se hacen más solubles una en la otra a medida que aumenta la temperatura, como lo indican las líneas CC y *DH* de la figura 14.6. Si el diagrama se dibuja para presiones sucesivamente más altas, se aumentan las temperatura correspondientes del equilibrio de las tres fases, y las líneas CG y *DH* se extienden más y más hasta que se encuentran en el punto consoluto *M* líquido/líquido, como se muestra en la figura *14.7.*

A medida que se incrementa la presión, la línea *CD* se va haciendo más corta (como se indica en la figura 14.7 por las líneas *C'D'* y *C''D''*) hasta que en el punto *M* disminuye a una longitud diferencial. Para presiones aún más elevadas (P_4), la temperatura está arriba de la temperatura crítica de la solución y ahí sólo hay una única fase líquida. El diagrama representa, entonces, el EVL de dos fases y tiene la forma de la figura 12.10*d*, exhibiendo un azeótropo al mínimo punto de ebullición.

Para un intervalo intermedio de presiones, la fase de vapor en equilibro con las dos fases líquidas tiene una composición que no queda entre las composiciones de los dos líquidos. Esto se ilustra en la figura 14.7 por las curvas para P_3, las

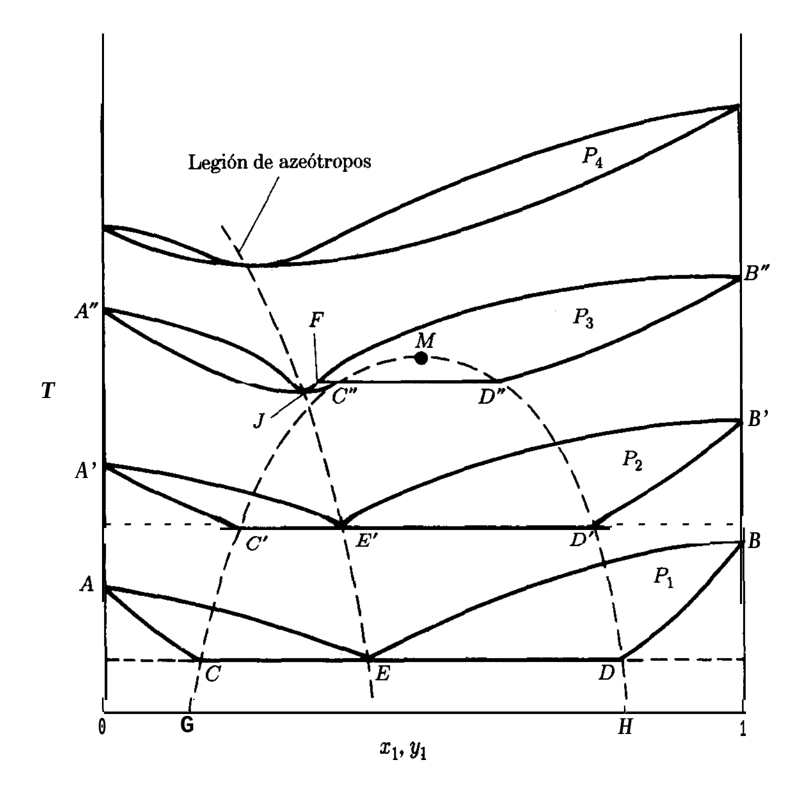


Figura 14.7: Diagrama Txy para diversas presiones.

cuales terminan en *A"* y B". El vapor en equilibrio con los dos líquidos en C" y D'' está en el punto *F*. Además, el sistema presenta un azeótropo, como se indica en el punto *J.*

No todos los sistemas se comportan como se ha descrito en los párrafos precedentes. Algunas veces la temperatura crítica superior de la solución nunca se alcanza, debido a que primero se alcanza la temperatura crítica del vapor/líquido. En otros casos, las solubilidades del líquido disminuyen debido a un aumento en la temperatura. En este caso, existe una temperatura crítica inferior de la solución a menos que aparezcan primero las fases sólidas. Existen también sistemas que presentan temperaturas críticas de la solución, tanto superiores como inferiores.[3]

En la figura 14.8 se ha dibujado un diagrama de fases a ***T* constante** que corresponde al diagrama a ***P*** constante de la figura 14.6. En él podemos identificar la presión de las tres fases en equilibrio como P^*, la composición de vapor de las tres fases en equilibrio como y_1^* y las composiciones de las dos fases líquidas que contribuyen al estado de equilibrio vapor/líquido/líquido como x_1^α y x_1^β. Los límites de las fases que. separan las regiones de las tres fases líquidas son casi

[3]Para una explicación comprensible del comportamiento de las fases de fluidos binarios, ver J. S. Rowlinson y F! L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures,* 3a. ed., Butterworth Scientific, Londres, 1982.

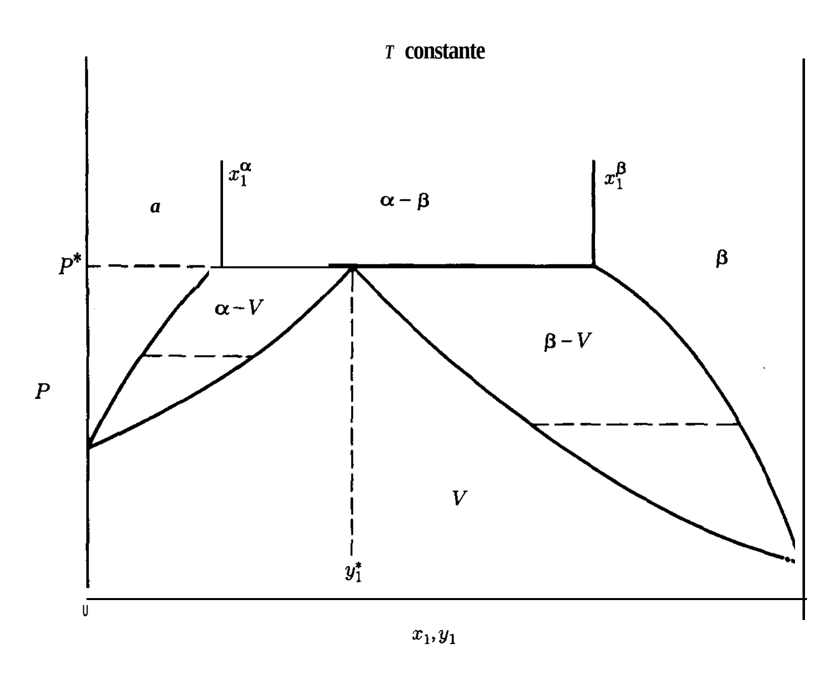


Figura 14.8: Diagrama *Pxy* a *T* constante para dos líquidos parcialmente miscibles.

verticales, porque la presión solamente tiene una influencia débil sobre las solubilidades de los líquidos.

La composición de las fases de vapor y líquidas en equilibrio para sistemas parcialmente miscibles se calculan en la misma forma que para los sistemas miscibles. En las regiones en donde un solo líquido está en equilibrio con su vapor, la naturaleza general de la figura 14.8 no es diferente en ninguna forma esencial de la figura 12.9*d*. Debido a que la miscibilidad limitada implica un elevado comportamiento no ideal, cualquier consideración general de idealidad de la fase líquida queda excluida. Incluso una combinación de la ley de Henry, válida para una especie a dilución infinita, y de la ley de Raoult, válida para una especie a medida que se aproxima a la pureza, no es muy útil, porque cada una se aproxima a un comportamiento verdadero solamente en un intervalo muy corto de composición. Así, G^E es grande, y con frecuencia su dependencia de la composición no se representa adecuadamente mediante ecuaciones sencillas. A pesar de ello, las ecuaciones NRTL y UNIQUAC, así como el método UNIFAC (apéndice G), proporcionan correlaciones adecuadas para los coeficientes de actividad.

Ejemplo 14.6 Se han reportado mediciones cuidadosas del equilibrio para el sistema éter dietílico(1)/agua(2) a 35°C.[4] Explique la correlación y comportamiento de los datos de equilibrio de fases para este sistema.

SOLUCIÓN El comportamiento *Pxy* de este sistema se muestra en la figura 14.9, en

[4]M. A. Villamañán, A. J. Allawi y H. C. Van Ness, *J. Chem. Eng. Data,* vol. 29, pp. 431-435.

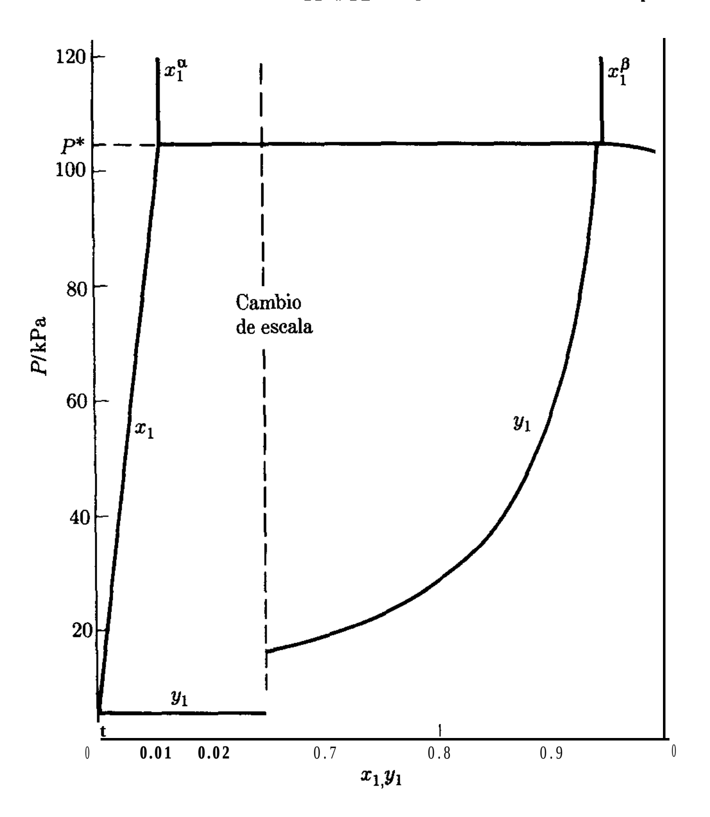


Figura 14.9: Diagrama *Pxy* a 35°C para éter dietílico(1)/agua(2).

donde es obvio un rápido aumento en la presión al incrementarse la concentración de éter en la fase líquida, en la región diluida en éter. La presión de las tres fases, P^* = 104.6 kPa, es alcanzada a una fracción mol de éter de solamente 0.0117. Aquí, y_1 también aumenta muy rápidamente a su valor de tres fases: de y_1^* = 0.946. Por otro lado, en la región diluida en agua, las velocidades de cambio son muy pequeñas, como se muestra a una escala amplificada en la figura 14.10.

Las curvas en las figuras 14.9 y 14.10 proporcionan una correlación excelente de los datos del EVL; son el resultado de los cálculos de P BURBUJA llevados a cabo como se indica en la figura 12.12. La energía de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad se expresan aquí como funciones de la composición de la fase líquida mediante una ecuación de Margules de 4 parámetros modificada [véanse las ecuaciones (11.7) y (11.81:

$$\frac{G^E}{RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - Q$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2\left[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 - Q - x_1\frac{dQ}{dx_1}\right]$$

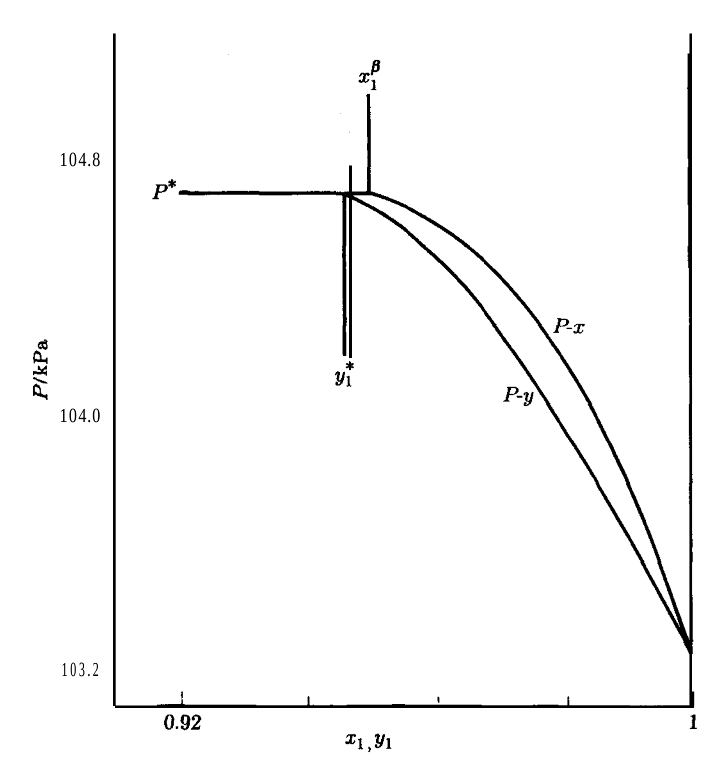


Figura 14.10: Diagrama *Pxy* para éter dietílico(1)/agua(2), región rica en éter.

$$\ln\gamma_2 = x_1^2\left[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2 - Q + x_2\frac{dQ}{dx_1}\right]$$

en donde

$$Q = \frac{\alpha_{12}x_1\alpha_{21}x_2}{\alpha_{12}x_1 + \alpha_{21}x_2}$$

$$\frac{dQ}{dx_1} = \frac{\alpha_{12}\alpha_{21}(\alpha_{21}x_2^2 - \alpha_{12}x_1^2)}{(\alpha_{12}x_1 + \alpha_{21}x_2)^2}$$

Y

$$A_{21} = 3.35629 \qquad A_{12} = 4.62424$$

$$\alpha_{12} = 3.78608 \qquad \alpha_{21} = 1.81775$$

Los cálculos de P BURBUJA también requieren valores de Φ_1 y Φ_2, los cuales se deducen a partir de las ecuaciones (12.7) y (12.8) con coeficientes viriales:

$$B_{11} = -996 \qquad B_{22} = -1245 \qquad B_{12} = -567 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Además, las presiones de vapor de las especies puras a 35°C son

$$P_1^{sat} = 103.264 \qquad P_2^{sat} = 5.633 \text{ kPa}$$

El alto grado de no idealidad de la fase líquida se indica por los valores de los coeficientes de actividad de las especies diluidas, los cuales oscilan para el éter dietílico entre $\gamma_1 = 81.8$ a $x_1^\alpha = 0.0117$ y $\gamma_1^\infty = 101.9$ a $x_1 = 0$, y para el agua, entre $\gamma_2 = 19.8$ a $x_1^\beta = 0.9500$ y $\gamma_2^\infty = 28.7$ a $x_1 = 1$.

Una vista termodinámica dentro del fenómeno de EVLL a presión baja está dada por la expresión modificada de la ley de Raoult, ecuación (12.20). Para la temperatura T y la presión P^* de las tres fases en equilibrio, la ecuación (12.20) tiene una doble aplicación:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha P_i^{sat} = y_i^* P^* \qquad \text{y} \qquad x_i^\beta \gamma_i^\beta P_i^{sat} = y_i^* P^*$$

En estas ecuaciones está implícito el requerimiento del ELL de la ecuación (14.10). Así, para un sistema binario tenemos cuatro ecuaciones:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{sat} = y_1^* P^* \tag{A}$$

$$x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} = y_1^* P^* \tag{B}$$

$$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{sat} = y_2^* P^* \tag{C}$$

$$x_2^\beta \gamma_2^\beta P_2^{sat} = y_2^* P^* \tag{D}$$

Todas estas ecuaciones son correctas, pero dos de ellas se prefieren sobre las otras. Considérense las expresiones para $y_1^* P^*$:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{sat} = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} = y_1^* P^*$$

Para el caso de dos especies que se aproximan a la inmiscibilidad completa (ejemplo 14.2),

$$x_1^\alpha \to 0 \qquad \gamma_1^\alpha \to \gamma_1^\infty \qquad x_1^\beta \to 1 \qquad \gamma_1^\beta \to 1$$

Así,

$$(0)(\gamma_1^\infty)P_1^{sat} = P_1^{sat} = y_1^* P^*$$

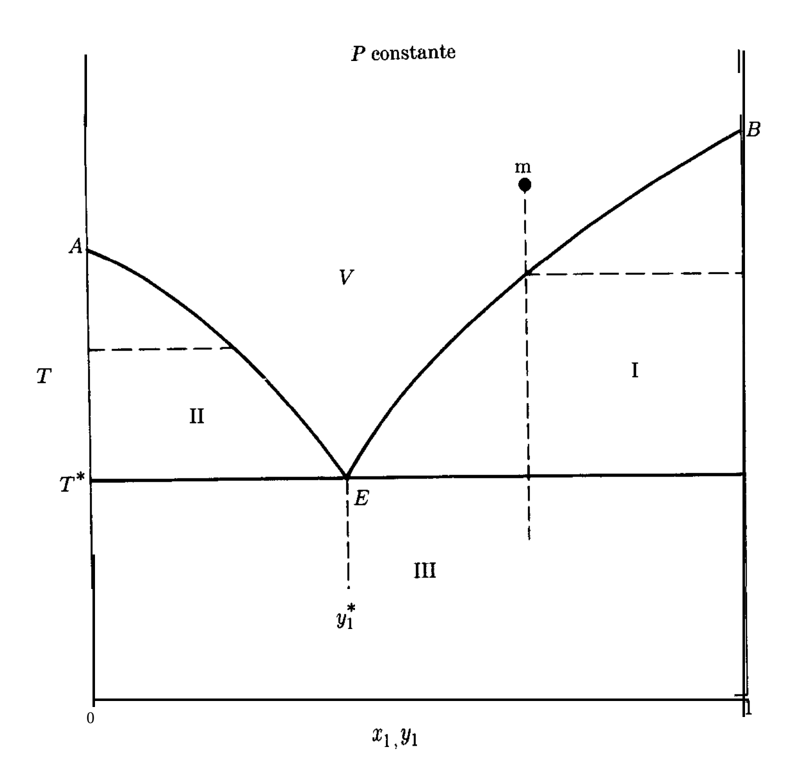


Figura 14.11: Diagrama *Txy* para un sistema binario de líquidos inmiscibles.

Esta ecuación implica que $\gamma_1^\infty \rightarrow \infty$; una derivación similar muestra que $\gamma_2^\infty \rightarrow \infty$. Así, las ecuaciones (R) y (C), que no incluyen a γ_1^α ni a γ_2^β ; se escogen como las expresiones más útiles. Se pueden sumar para dar la presión de las tres fases,

$$P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} + x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{sat} \tag{14.15}$$

Además, la composición del vapor de las tres fases está dada por la ecuación *(B)*:

$$y_1^* = \frac{x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat}}{P^*} \tag{14.16}$$

Para el sistema éter dietílico(1)/agua(2) a 35°C (ejemplo 14.6), la correlación para G^E/RT da los valores

$$\gamma_1^\beta = 1.0095 \qquad \gamma_2^\alpha = 1.0013$$

Éstas permiten el cálculo de P^* y y_1^* por medio de las ecuaciones (14.15) y (14.16):

$$P^* = (0.9500)(1.0095)(103.264) + (0.9883)(1.0013)(5.633) = 104.6 \text{ kPa}$$

Y

$$y_1^* = \frac{(0.9500)(1.0095)(103.264)}{104.6} = 0.946$$

Aunque no hay dos líquidos totalmente inmiscibles, esta condición está tan próxima en algunos casos que la consideración de inmiscibilidad completa no produce un error de consideración. Las características de las fases de un sistema inmiscible se ilustran mediante el diagrama de temperatura/composición de la figura 14.11. Este diagrama es un caso especial de la figura 14.6 en donde la fase α es la especie 2 pura y la fase β es la especie 1 pura. Así, las líneas *ACG y BDH* de la figura 14.6, en la figura 14.11 se vuelven verticales en $x_1 = 0$ y en $x_1 = 1$.

En la región 1, las fases de vapor con composiciones que se representan por la línea *BE* están en equilibrio con el líquido 1 puro. Similarmente, en la región II, las fases de vapor cuyascomposiciones caen a lo largo de la línea AE están en equilibrio con el líquido 2 puro. El equilibrio líquido/líquido existe en la región III, en donde las dos fases son líquido 1 puro y líquido 2 puro. Si se enfría una mezcla de vapor partiendo del punto m, la trayectoria de la composición constante es representada por la línea vertical que se muestra en la figura. En el punto de rocío, en donde esta línea cruza la línea *BE,* empieza a condensarse el líquido 1 puro. Una reducción posterior en la temperatura hacia T^* causa una condensación continua del líquido 1 puro; la composición de la fase de vapor progresa a lo largo de la línea *BE* hasta llegar al punto *E.* Aquí, el vapor restante se condensa a la temperatura T^*, produciendo dos fases líquidas, una de la especie 1 pura y la otra de la especie 2 pura. Un proceso similar, llevado a cabo a la izquierda del punto *E,* es lo mismo, excepto que el líquido 2 puro se condensa inicialmente. El diagrama de fases a temperatura constante para un sistema inmiscible se representa por la figura 14.12.

Los cálculos numéricos para sistemas inmiscibles son particularmente sencillos, debido a las igualdades siguientes:

$$x_2^\alpha = 1 \qquad \gamma_2^\alpha = 1 \qquad x_1^\beta = 1 \qquad \gamma_1^\beta = 1$$

La presión P^* de las tres fases en equilibrio según está dada mediante la ecuación (14.15) es, por consiguiente,

$$P^* = P_1^{sat} + P_2^{sat} \tag{A}$$

a partir de la cual, por medio de la ecuación (14.16),

$$y_1^* = \frac{P_1^{sat}}{P_1^{sat} + P_2^{sat}} \tag{B}$$

Para la región 1, donde el vapor está en equilibro con el líquido 1 puro, la ecuación (12.20) se convierte en

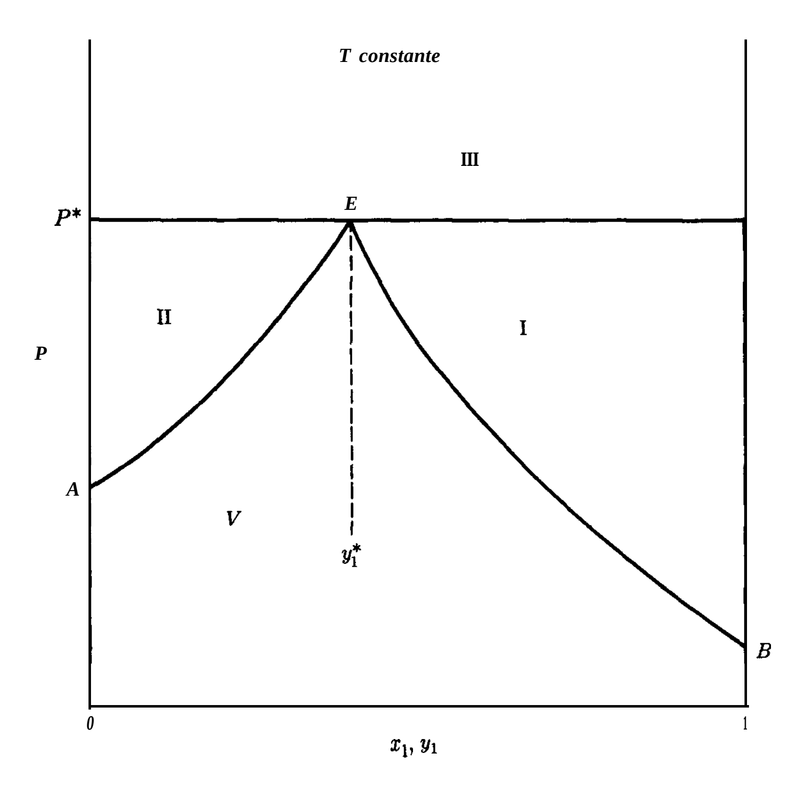


Figura 14.12: Diagrama *Pxy* para un sistema binario de líquidos inmiscibles.

$$y_1(\mathrm{I})P = P_1^{sat}$$

o

$$y_1(\mathrm{I}) = \frac{P_1^{sat}}{P} \qquad (C)$$

Similarmente, para la región II, en donde el vapor está en equilibrio con el líquido 2 puro,

$$y_2(\mathrm{II})P = [1 - y_1(\mathrm{II})]P = P_2^{sat}$$

o bien

$$y_1(\mathrm{II}) = 1 - \frac{P_2^{sat}}{P} \qquad (D)$$

Ejemplo 14.7 Prepare una tabla sobre datos de temperatura/composición para el sistema benceno(1)/agua(2) a una presión de 101.33 kPa (1 atm), a partir de los siguientes datos de presión de vapor:

t/°C	P_1^{sat}/kPa	P_2^{sat}/kPa	P_1^{sat} + P_2^{sat}/kPa
60	52.22	19.92	72.14
70	73.47	31.16	104.63
75	86.40	38.55	124.95
80	101.05	47.36	148.41
80.1	101.33	47.56	148.89
90	136.14	70.11	206.25
100.0	180.04	101.33	281.37

SOLUCIÓN Se supone que el benceno y el agua son completamente inmiscibles como líquidos. Entonces, la temperatura t^* de las tres fases en equilibrio se estima por medio de la ecuación (A), aquí escrita

$$P(t^*) = P_1^{sat} + P_2^{sat} = 101.33 \text{ kPa}$$

La última columna de la tabla precedente muestra que t^* queda entre 60 y 70°C. Por interpolación, se encuentra que $t^* = 69.0\%$ y, a esta temperatura, se descubre, nuevamente por interpolación, que $P_1^{sat}(t^*) = 71.31$ kPa. Así, por medio de la ecuación (B),

$$y_i = \frac{71.31}{101.33} = 0.704$$

Para las dos regiones de equilibrio vapor/líquido, las ecuaciones (C) y (D) se convierten en

$$y_1(\text{I}) = \frac{P_1^{sat}}{P} = \frac{P_1^{sat}}{101.33}$$

Y

$$y_1(\text{II}) = 1 - \frac{P_2^{sat}}{P} = 1 - \frac{P_2^{sat}}{101.33}$$

La aplicación de estas ecuaciones para varias temperaturas proporciona, los resultados que se han resumido en la siguiente tabla:

t/°C	y_1(II)	y_1(I)
100.0	0.000	...
90	0.308	...
80.1	0.531	1.000
80	0.533	0.997
75	0.620	0.853
70	0.693	0.725
69.0	0.704	0.704

14.4 Equilibrio sólido/líquido (ESL)

El comportamiento de las fases que comprenden los estados sólido y líquido es la base para los procesos de separación (por ejemplo, cristalización) en ingeniería química y de materiales. Más aún, se observa una amplia variedad en cuanto al comportamiento de fases binarios para los sistemas que presentan equilibrios sólido/sólido, sólido/líquido y sólido/sólido/líquido. Aquí se desarrolla una formulación rigurosa del equilibrio sólido/líquido (ESL) y se presentan, como aplicaciones, el análisis de dos clases limitantes de comportamiento. Los tratamientos comprensibles se pueden encontrar en otros sitios.[5]

La base para representar al ESL es

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^s \qquad \text{(todas las } i\text{)}$$

en don-de se sobrentiende la uniformidad de T y P. Como con el ELL, se elimina cada $\hat{f}_i$ en favor de un coeficiente de actividad. Así,

$$x_i \gamma_i^l f_i^l = z_i \gamma_i^s f_i^s \qquad \text{(todas las } i\text{)}$$

en donde x_i y z_i son, respectivamente, las fracciones mol de la especie i en las soluciones líquida y sólida. En forma equivalente,

$$x_i \gamma_i^l = z_i \gamma_i^s \psi_i \qquad \text{(todas las } i\text{)} \tag{14.17}$$

donde

$$\psi_i \equiv f_i^s / f_i^l \tag{14.18}$$

El lado a la derecha de esta ecuación, que define ψ_i como la relación de las fugacidades a las T y P del sistema, se puede escribir en forma expandida como

$$\frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(T, P)} = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^s(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^s(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T, P)}$$

en donde T_{m_i} es la temperatura de fusión (punto de congelación) de la especie pura i, es decir, la temperatura a la cual se obtiene el ESL de la especie pura. Así, la segunda relación al lado derecho es la ***unidad,*** porque $f_i^l = f_i^s$ en el punto de fusión de la especie pura i. Por tanto,

$$\psi_i = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^s(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T, P)} \tag{14.19}$$

[5]Ver, por ejemplo, R. T. DeHoff, *Thermodynamics in Materials Science*, capítulos 9 y 10, McGraw-Hill, Nueva York, 1983. Una recopilación de datos se da en H. Knapp, M. Teller y R. Langhorst, *Solid-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. VIII, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1987.

De acuerdo con la ecuación (14.19), la evaluación de ψ_i requiere expresiones para el efecto de la temperatura sobre la fugacidad. Aquí, debe recordarse que por medio de la ecuación (10.3 1) ,

$$\ln \phi_i = \frac{G_i^R}{RT}$$

de donde, dado que $\phi_i = f_i/P$,

$$\ln f_i = \frac{G_i^R}{RT} + \ln P$$

Así que

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial(G_i^R/RT)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_i^R}{RT^2}$$

en donde la segunda igualdad proviene de la ecuación (10.54). La integración de esta ecuación para una fase, de T_{m_i} a T, da

$$\frac{f_i(T, P)}{f_i(T_{m_i}, P)} = \exp \int_{T_{m_i}}^{T} \frac{H_i^R}{RT^2} dT \tag{14.20}$$

Al aplicar la ecuación (14.20) por separado a las fases sólida y líquida, sustituir las expresiones en la ecuación (14.19) y notar que

$$-(H_i^{R,s} - H_i^{R,l}) = -[(H_i^s - H_i^{gi}) - (H_i^l - H_i^{gi})] = H_i^l - H_i^s$$

se obtiene la expresión exacta

$$\psi_i = \exp \int_{T_{m_i}}^{T} -\frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT \tag{14.21}$$

Para evaluar la integral, nótese para cada fase que

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^{T} C_{P_i} dT$$

y que

$$C_{P_i}(T) = C_{P_i}(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^{T} \left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dT$$

En consecuencia, para una *fase*,

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + C_{P_i}(T_{m_i})[T - T_{m_i}] + \int_{T_{m_i}}^{T}\int_{T_{m_i}}^{T}\left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dT\,dT \quad (14.22)$$

Si se aplica la ecuación (14.22) por separado a las fases sólida y líquida, y se lleva a cabo la integración requerida por la ecuación (14.21), se tiene

$$\int_{T_{m_i}}^{T}\frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2}dT = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}}\left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right) + \frac{\Delta C_{P_i}^{sl}}{R}\left[\ln\frac{T}{T_{m_i}} - \left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right)\right] + I \quad (14.23)$$

en donde la integral I es definida por

$$I \equiv \int_{T_{m_i}}^{T}\frac{1}{RT^2}\int_{T_{m_i}}^{T}\int_{T_{m_i}}^{T}\left[\frac{\partial(C_{P_i}^l - C_{P_i}^s)}{\partial T}\right]_P dT\,dT\,dT$$

En la ecuación (14.23), ΔH_i^{sl} es el cambio de entalpía de fusión ("calor de fusión") y $\Delta C_{P_i}^{sl}$ es el cambio en la capacidad calorífica de la fusión. Ambas cantidades se evalúan a la temperatura de fusión T_{m_i}.

Las ecuaciones (14.17), (14.21) y (14.23) proporcionan una base formal para la resolución de problemas en equilibrios sólido/líquido. Para fines de desarrollo, la presión se ha trabajado como una variable termodinámica. Sin embargo, su efecto raramente es importante para aplicaciones en ingeniería y, en consecuencia, se ignoran. Es poco usual que se mantenga todo el rigor de la ecuación (14.23). La integral triple representada por I es una contribución de segundo orden y normalmente es dejada de lado. El cambio en la capacidad calorífica de la fusión puede ser significativo, pero no está disponible siempre; además, la inclusión del término que comprende A $C_{P_i}^{sl}$ añade poco a la comprensión cualitativa de ESL. Por lo tanto, se puede considerar que

$$\psi_i = \exp\frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}}\left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right) \quad (14.24)$$

Con una ψ_i dada por la ecuación (14.24), todo lo que se requiere para formular un problema de ESL es un conjunto de frases acerca de la temperatura y la dependencia con respecto a la composición de los coeficientes de actividad γ_i^l y γ_i^s. En el caso general, esto requiere de expresiones algebraicas para $G^E(T$, composición) para ambas soluciones, líquida y sólida. Considérense dos casos especiales limitantes:

1. Suponga comportamiento de solución ideal para ambas fases, es decir, sea $\gamma_i^l = 1$ y $\gamma_i^s = 1$ para todas las T y composiciones.

II. Suponga un comportamiento de solución ideal para la fase líquida ($\gamma_i^l = 1$), e inmiscibilidad completa para todas las especies en estado sólido (es decir, establezca z_i y $_i^s = 1$).

Estos dos casos, restringidos a sistemas binarios, se consideran en lo siguiente.

Caso I

Las dos ecuaciones de equilibrio provenientes de la ecuación (14.17) son

$$x_1 = z_1\psi_1 \tag{14.25a}$$

$$x_2 = z_2\psi_2 \tag{14.25b}$$

en donde ψ_1 y ψ_2 son dadas por la ecuación (14.24) con $i = 1$ e $i = 2$. Dado que $x_2 = 1 - x_1$ y $z_2 = 1 - z_1$, las ecuaciones (14.25) se pueden resolver para dar x_1 y z_1 como funciones explícitas de las ψ_i y, por tanto, de T:

$$x_1 = \frac{\psi_1(1 - \psi_2)}{\psi_1 - \psi_2} \tag{14.26}$$

$$z_1 = \frac{1-\psi_2}{\psi_1 - \psi_2} \tag{14.27}$$

con

$$\psi_1 = \exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}}\left(\frac{T - T_{m_1}}{T}\right) \tag{14.28a}$$

$$\psi_2 = \exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}}\left(\frac{T - T_{m_2}}{T}\right) \tag{14.28b}$$

La inspección de estos resultados comprueba que $x_i = z_i$ para $T = T_{m_i}$. Además, el análisis muestra que ambas x_i y z_i varían monotónicamente con T. De aquí que los sistemas descritos por las ecuaciones (14.25) presenten diagramas de ESL de forma de lente, como se muestra en la figura 14.13, en donde la línea superior es la curva de congelación y la línea inferior es la curva de fusión. La región de la solución líquida queda arriba de la curva de congelación y la región de la solución sólida queda abajo de la curva de fusión. Ejemplos de sistemas que presentan diagramas de este tipo oscilan entre nitrógeno/monóxido de carbono abaja temperatura y cobre/níquel a temperatura elevada. La comparación de esta figura con la

figura (12.17) sugiere que el comportamiento del ESL del caso 1 es análogo al comportamiento de la ley de Raoult para el EVL. La comparación de las consideraciones que originan las ecuaciones (14.25) y (12.19) confirma la analogía. Como con la ley de Raoult, la ecuación (14.25) raramente describe el comportamiento de los sistemas reales. Sin embargo, éste es un importante caso limitante y sirve como un estándar contra el cual se puede comparar el ESL observado.

Caso II

Las dos ecuaciones de equilibrio que resultan a partir de la ecuación (14.17) son aquí

$$x_1 = \psi_1 \tag{14.29}$$

$$x_2 = \psi_2 \tag{14.30}$$

en donde ψ_1 y ψ_2 se dan únicamente como funciones de la temperatura mediante las ecuaciones (14.28). Así, x_1 y x_2 también son solamente funciones de la temperatura, y las ecuaciones (14.29) y (14.30) se pueden aplicar simultáneamente sólo para la temperatura particular donde $\psi_1 + \psi_2 = 1$ y, de aquí, $x_1 + x_2 = 1$. Ésta es ***la temperatura eutéctica*** T_e. Así, existen tres distintas situaciones de equilibrio: una donde se aplica la ecuación (14.29) sola, una donde se aplica la ecuación (14.30) sola y, finalmente el caso especial donde se aplican juntas, a T_e.

1. Se aplica la ecuación (14.29) sola. Mediante esta ecuación y la ecuación (14.28*a*),

$$x_1 = \exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}}\left(\frac{T - T_{m_1}}{T}\right) \tag{14.31}$$

Esta ecuación tiene validez solamente de $T = T_{m_i}$, en donde $x_1 = 1$, a $T = T_e$, donde $x_1 = x_{1e}$, la ***composición eutéctica.*** (Note que $x_1 = 0$ solamente para $T = 0$.) Por consiguiente, la ecuación (14.31) se aplica en donde una solución líquida está en equilibrio con la especie 1 pura como una fase sólida. Esto SC representa por la región 1 en la figura 14.14, donde las soluciones líquidas con composiciones x_1, dadas por la línea BE, están en equilibrio con el sólido 1 puro.

2. Se aplica la ecuación (14.30) sola. Mediante esta ecuación y la ecuación (14.28*b*), con $x_2 = 1 - x_1$, se obtiene

$$x_1 = 1 - \exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}}\left(\frac{T - T_{m_2}}{T}\right) \tag{14.32}$$

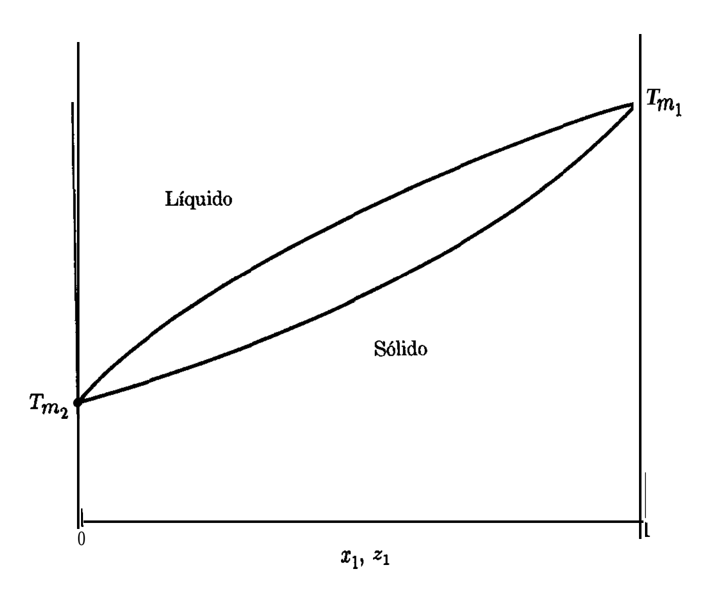


Figura 14.13: Diagrama Txz para el Caso 1 (líquido ideal y soluciones sólidas).

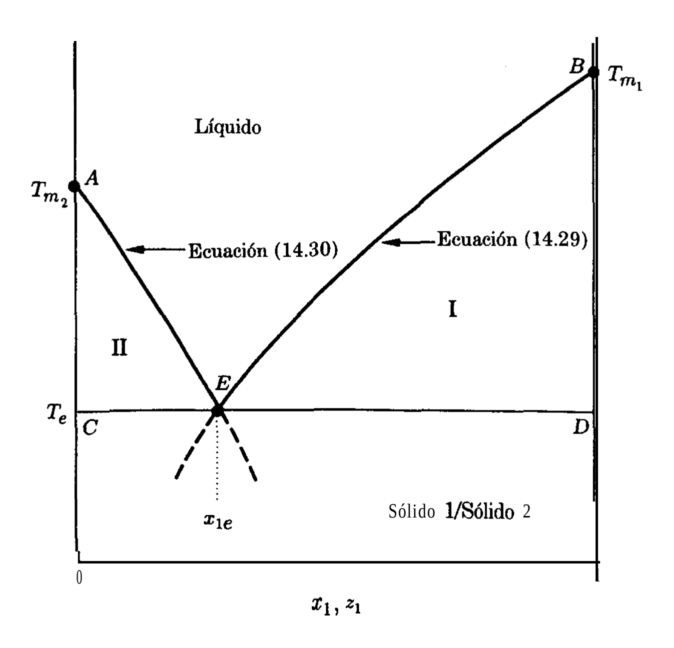


Figura 14.14: Diagrama Txz para el Caso II (solución líquida ideal, sólidos inmiscibles).

Esta ecuación tiene validez solamente de $T = T_{m_2}$, donde $x_1 = 0$, a $T = T_e$, donde $x_i = x_{1e}$, la composición eutéctica. Por consiguiente, se aplica la ecuación (14.32) donde una solución líquida está en equilibrio con la especie 2 pura como una fase sólida. Esto se representa por la región II en la figura 14.14, donde las soluciones líquidas con composiciones x_1, dadas por la línea AE, están en equilibrio con el sólido 2 puro.

3. Se aplican simultáneamente las ecuaciones (14.29) y (14.30), y se igualan dado que ambas deben dar la composición eutéctica x_{1e}. La expresión resultante

$$\exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}}\left(\frac{T - T_{m_1}}{T}\right) = 1 - \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}}\left(\frac{T - T_{m_2}}{T}\right) \qquad (14.33)$$

se satisface para la única temperatura $T = T_e$. La sustitución de T_e, ya sea en la ecuación (14.31) o en la (14.32), da la composición eutéctica. Las coordenadas T_e y x_{1e} definen un *estado eutéctico*, un estado especial de equilibrio de tres fases situado a lo largo de la línea CED sobre la figura 14.14, en el cual coexisten el líquido de composición x_{1e} con el sólido 1 puro y el sólido 2 puro. Éste es un estado de equilibrio sólido/sólido/líquido. A temperaturas abajo de T_e coexisten los dos sólidos puros inmiscibles.

En la figura 14.14, el diagrama de fases para el caso II, es un análogo exacto de la figura 14. ll para líquidos inmiscibles, debido a que las consideraciones sobre las cuales se basan sus ecuaciones generadoras son análogas a las consideraciones correspondientes de EVLL.

14.5 Equilibrio sólidolvapor (ESV)

A temperaturas por abajo de su punto triple, un sólido puro puede vaporizar. El equilibrio sólidolvapor para una especie pura se representa sobre un diagrama *PT* mediante la *curva de sublimación* (véase la figura 3.1); aquí, para el EVL, la presión en el equilibrio para una temperatura particular se llama la presión de saturación (sólido/vapor)P^{sat} .

Consideramos en esta sección el equilibrio de un sólido puro (especie 1) con una *mezcla* binaria de vapor que contiene a la especie 1 y a una segunda especie (especie 2), la cual se supone insoluble en la fase sólida. Dado que usualmente la especie 2 es el principal constituyente de la fase de vapor, convencionalmente se le llama la especie *disolvente.* De aquí que la especie 1 sea la especie *soluto, y su* fracción mol y_1 en la fase de vapor sea *su solubilidad* en el disolvente. La meta es desarrollar un procedimiento para calcular y_1 como una función de *T y P* para los vapores disolventes.

Solamente se puede escribir una ecuación para el equilibrio de fases para este sistema, debido a que se ha considerado que la especie 2 no se distribuye entre las

dos fases. El sólido es la especie 1 pura. Así,

$$f_1^s = \hat{f}_1^v$$

La ecuación (10.41) para un líquido puro es, con cambios menores de notación, apropiada para este caso

$$f_1^s = \phi_1^{sat} P_1^{sat} \exp \frac{V_1^s (P - P_1^{sat})}{RT}$$

en donde P_1^{sat} es la presión de saturación sólido/vapor a la temperatura T, y V_1^s es el volumen molar del sólido. Para la fase de vapor se escribe, mediante la ecuación (10.47),

$$\hat{f}_1^v = y_1 \hat{\phi}_1 P$$

Al combinar las tres ecuaciones precedentes y resolver para y_1, se obtiene

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}}{P} F_1 \tag{14.34}$$

en donde

$$F_1 \equiv \frac{\phi^{sat}}{\hat{\phi}_1} \exp \frac{V_1^s (P - P_1^{sat})}{RT} \tag{14.35}$$

La función F_1 refleja las no idealidades de la fase de vapor por medio de ϕ^{sat} y $\hat{\phi}_1$, así como el efecto de la presión sobre la fugacidad del sólido por medio del factor exponencial de Poynting. Para presiones suficientemente bajas, ambos efectos son despreciables, en cuyo caso $F_1 \approx 1$ y $y_1 \approx P_1^{sat}/P$. A presiones moderadas y elevadas, las no idealidades de la fase de vapor se hacen importantes, y para presiones muy elevadas, aun el factor de Poynting no se puede ignorar. Debido a que generalmente se observa que F_1 es mayor que la unidad, algunas veces se le llama "factor de reforzamiento," porque, de acuerdo con la ecuación (14.34), lleva a una mayor solubilidad del sólido que la que se obtendría en ausencia de estos efectos inducidos por la presión.

Estimación de la solubilidad de sólidos a presión elevada

Las solubilidades a temperaturas y presiones por arriba de los valores críticos del disolvente tienen importantes aplicaciones en los procesos de separación supercríticos. Como ejemplos, se tiene la extracción de la cafeína de los granos de café y la separación de los asfaltenos de las fracciones pesadas del petróleo. Para

un problema típico sólido/vapor (ESV) , la presión de saturación P_1^{sat} sólido/vapor es muy pequeña y el vapor saturado es, para fines prácticos, un gas ideal. Por lo tanto, ϕ_1^{sat} para el vapor de soluto puro a esta presión es cercano a la unidad. Además, excepto para valores muy bajos de la presión del sistema (P), la solubilidad del sólido y_1 es pequeña y $\hat{\phi}_1$ puede ser aproximado por $\hat{\phi}_1^\infty$, el coeficiente de fugacidad de la fase de vapor del soluto a dilución infinita. Finalmente, dado que P_1^{sat} es muy pequeña, la diferencia de presiones $P - P_1^{sat}$, en el factor de Poynting, es aproximadamente igual a P a cualquier presión donde este factor sea importante. Con estas aproximaciones usualmente razonables, la ecuación (14.35) se reduce a

$$F_1 = \frac{1}{\hat{\phi}_1^\infty} \exp \frac{PV_1^s}{RT} \tag{14.36}$$

una expresión adecuada para aplicaciones en ingeniería. En esta ecuación, P_1^{sat} y V_1^s son propiedades de especie pura, que se encuentran en un manual o se estiman a partir de correlaciones adecuadas. La magnitud $\hat{\phi}_1^\infty$, por otro lado, se debe calcular a partir de una ecuación de estado *PVT*, adecuada para mezclas de vapor a presiones elevadas.

Las ecuaciones cúbicas de estado usualmente son satisfactorias para esta clase de cálculos. Dos ejemplos ampliamente usados, introducidos en la sección 13.4, son las ecuaciones de Soave/Redlich/Kwong (SRK) y la de Peng/Robinson (PR). La expresión para $\hat{\phi}_i$ es aplicable aquí, pero con las reglas de mezclado especializadas de Wong/Sandler sustituidas por las de las ecuaciones (13.14) y (13.15), rescritas aquí como

$$a(T) = \sum_p \sum_q y_p y_q a_{pq}(T) \tag{14.37}$$

y

$$b = \sum_p y_p b_p \tag{14.38}$$

En la ecuación (14.38), b_p es un parámetro para especies puras p, determinado a partir de la ecuación (13.34). En la ecuación (14.37), a_{pq} se estima a partir de parámetros de especies puras, a_p y a_q, mediante la *regla de combinación empírica*

$$a_{pq} = (1 - l_{pq})(a_p a_q)^{1/2} \tag{14.39}$$

Los parámetros de especies puras se encuentran a partir de las ecuaciones (13.33) y (13.35) o (13.36). El parámetro de interacción binaria l_{pq} se debe encontrar para cada par pq ($p \neq q$), a partir de datos experimentales. Por convención, $l_{pq} = l_{qp}$ y $l_{pp} = l_{qq} = 0$.

A partir de las ecuaciones (14.37) y (14.38), se obtienen las expresiones siguientes para parámetros parciales $\bar{a}_i$ y $\bar{b}_i$, como se define por las ecuaciones (13.39) y (13.40):

$$\bar{a}_i = -a + 2\sum_p y_p a_{pi} \qquad (14.40)$$

$$\bar{b}_i = b_i \qquad (14.41)$$

La sustitución de estas expresiones en la ecuación (13.38) produce una prescripción para $\hat{\phi}_i$, apropiada para ambas ecuaciones de estado SRK y PR:

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln\frac{(V-b)Z}{V} + \frac{a/bRT}{\varepsilon-\sigma}\left(\frac{2\sum_p y_p a_{pi}}{a} - \frac{b_i}{b}\right)\ln\frac{V+\sigma b}{V+\varepsilon b} \qquad (14.42)$$

Nótese que todas las cantidades sin subíndices son para la mezcla, evaluadas conforme a T, P y composición de la mezcla.

Para la especie 1 a dilución infinita en un sistema binario, la "mezcla" es la especie pura 2. En este caso, las ecuaciones (14.42) y (14.39) dan una expresión para $\hat{\phi}_1^\infty$:

$$\ln\hat{\phi}_1^\infty = \frac{b_1}{b_2}(Z_2-1) - \ln\frac{(V_2-b_2)Z_2}{V_2}$$
$$+ \frac{a_2/b_2RT}{\varepsilon-\sigma}\left[2(1-l_{12})\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/2} - \frac{b_1}{b_2}\right]\ln\frac{V_2-\sigma b_2}{V_2-\varepsilon b_2} \qquad (14.43)$$

La ecuación (14.43) se utiliza conjuntamente con la ecuación de estado (13.32), la cual proporciona valores de Z_2 y V_2 que corresponden a unas T y P en particular.

Como ejemplo, considérese el cálculo de la solubilidad del naftaleno(l) en dióxido de carbono(2), a 35°C y presiones hasta de 300 bar. Estrictamente hablando, éste no es un equilibrio sólido/*vapor*, debido a que la temperatura crítica del CO_2 es 3 1.1°C. Sin embargo, el desarrollo de esta sección permanece válido.

Tómese como base a la ecuación (14.36), con $\hat{\phi}_1^\infty$ determinado a partir de la ecuación de estado SRK. Para el naftaleno sólido a 35°C,

$$P_1^{sat} = 2.9 \times 10^{-4}\ \text{bar} \qquad \text{y} \qquad V_1^s = 125\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

Las ecuaciones (14.43) y (13.32) se reducen a las expresiones de SRK al asignarles los valores de $\varepsilon = 0$ y $\sigma = 1$. La evaluación de los parámetros a_1, as, b_1 y b_2 requieren valores para T_c, P_c y ω, los cuales se encuentran en el apéndice B. Así, las ecuaciones (13.33), (13.34) y (13.35) dan

$$a_1 = 7.299 \times 10^{-7}\ \text{bar cm}^6\ \text{mol}^{-2} \qquad b_1 = 133.1\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

$$a_2 = 3.664 \times 10^{6}\ \text{bar cm}^6\ \text{mol}^{-2} \qquad b_2 = 29.68\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

y las ecuaciones (14.43) y (13.32) se convierten en

$$\ln \hat{\phi}_1^\infty = 4.485(Z_2 - 1) - \ln\left(\frac{V_2 - 29.68}{V_2}\right) Z_2$$

$$+ [21.61 - 43.01(1 - l_{12})] \ln\left(\frac{V_2 + 29.68}{V_2}\right) \tag{A}$$

Y

$$Z_2 = \frac{V_2}{V_2 - 29.68} - \frac{143.0}{V_2 + 29.68} \tag{B}$$

en donde

$$V_2 = 25\,620 \frac{Z_2}{P} \tag{C}$$

En las ecuaciones *(A)*, *(B)* y *(C)*, V_2 tiene unidades de $cm^3\ mol^{-1}$ y P tiene unidades de bar. Para encontrar $\hat{\phi}_1^\infty$ a una presión dada, primero se resuelven las ecuaciones *(B)* y (C) para V_2 y Z_2. La sustitución de estos valores en la ecuación *(A)* da entonces $\hat{\phi}_1^\infty$. Por ejemplo, suponga que $P = 200$ bar. Entonces, de las ecuaciones *(B)* y (C), se encuentra $V_2 = 56.71\ cm^3\ mol^{-1}$ y $Z_2 = 0.4428$; por lo tanto, a partir de la ecuación *(A)*, si $l_{12} = 0$, se obtiene $\hat{\phi}_1^\infty = 4.767 \times 10^{-5}$. Este pequeño valor conduce, mediante la ecuación (14.36), a un gran factor de reforzamiento F_1.

Tsekhanskaya *et al.*[6] proporcionan datos de solubilidad para el naftaleno en dióxido de carbono, a 35°C y presiones altas, ilustrados como círculos en la figura 14.15. El aumento marcado en la solubilidad, conforme la presión se aproxima al valor crítico (73.83 bar para el CO_2), es típico de los sistemas supercríticos. Para una comparación se muestran los resultados de los cálculos basados en las ecuaciones (14.34) y (14.36), bajo diversas consideraciones. La curva más baja presenta la "solubilidad ideal" P_1^{sat}/P para la cual el factor F_1 de reforzamiento es la unidad. La curva punteada incorpora el efecto de Poynting, el cual es significativo a las presiones más elevadas. La curva que se encuentra más hacia arriba incluye el efecto de Poynting, así como $\hat{\phi}_1^\infty$, estimado a partir de la ecuación (14.43) con las constantes de SRK y con $l_{12} = 0$; este resultado puramente predictivo recoge las tendencias generales de los datos, pero sobrestima la solubilidad a las presiones más altas. La *correlación* de los datos requiere de un valor diferente de cero para el parámetro de interacción; con $l_{12} = 0.088$, obtenemos la representación semicuantitativa que se muestra en la figura 14.15 como la segunda curva a partir de arriba.

[6]Y. V. Tsekhanskaya, M. B. Iomtev y E. V. Mushkina, *Russian J. Phys. Chem.*, *vol. 38*, pp. 1173-1176, 1964.

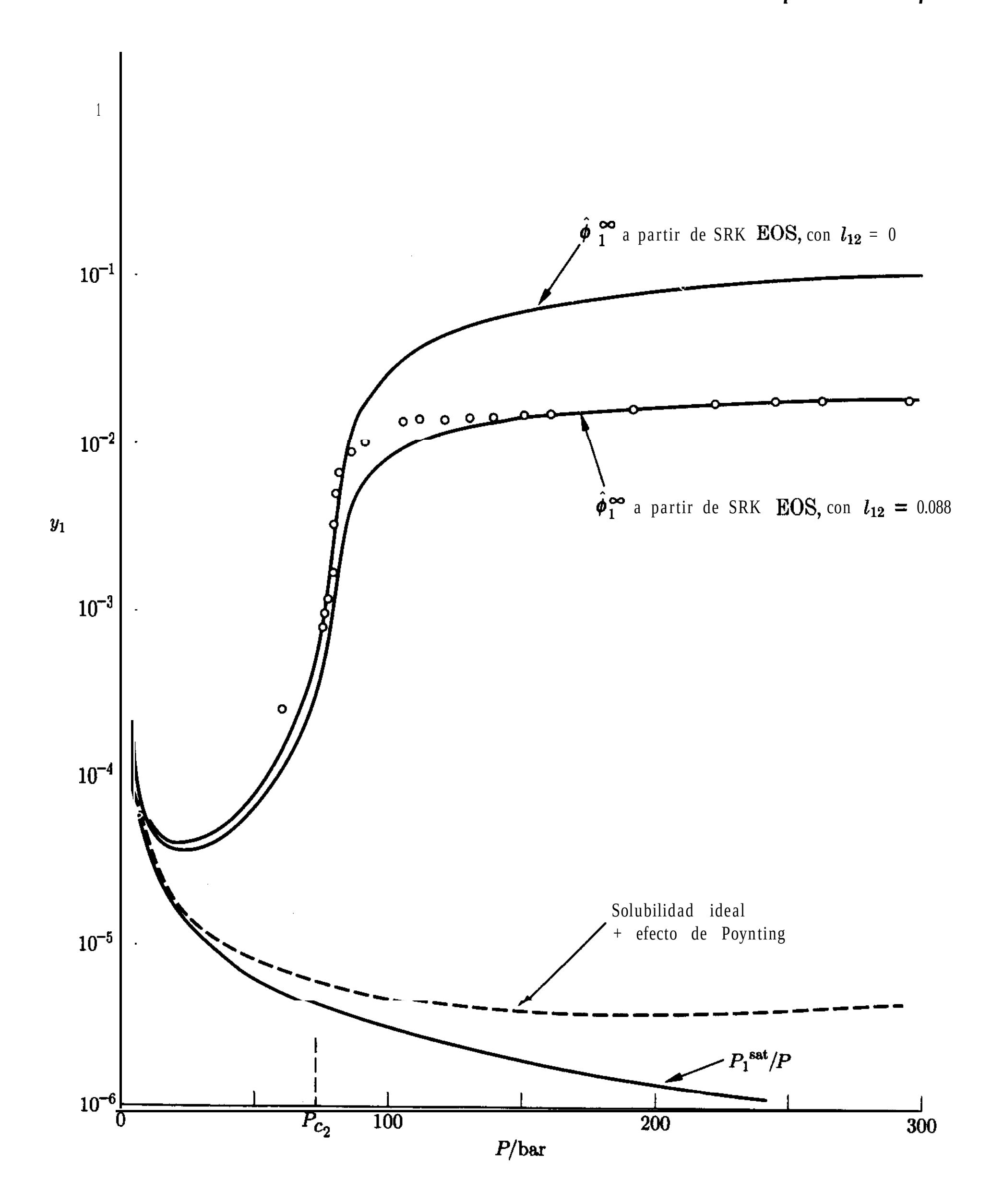


Figura 14.15: Solubilidad de naftaleno(l) en dióxido de carbono(2) a 35°C. Los círculos son datos. Las curvas se han calculado a partir de las ecuaciones (14.34) y (14.36) bajo diversas consideraciones.

14.6 Adsorción en equilibrio de gases en sólidos

El proceso mediante el cual ciertos sólidos porosos fijan un gran número de moléculas a sus superficies se conoce como adsorción. No solamente sirve como un proceso de separación, sino que también es una parte vital para la catálisis de las reacciones químicas. Como un proceso de separación, la adsorción se utiliza a menudo para la remoción de baja concentración de impurezas y contaminantes de las corrientes fluidas. También es la base de la cromatografía. En las reacciones catalizadas en la superficie, el paso inicial es la adsorción de las especies reactantes; el paso final es el proceso inverso, la desorción de las especies producidas. Dado que la mayor parte de las reacciones industrialmente importantes son catalíticas, la adsorción juega un papel fundamental en la ingeniería de reacciones.

La naturaleza de la superficie adsorbente es el factor determinante en la adsorción. La caracterización molecular de las superficies sólidas no se ha desarrollado por completo; sin embargo, el conocimiento actual permite una descripción que nos ayuda. Para ser útil como un ***adsorbente,*** un sólido debe presentar una gran área de superficie por unidad de masa (hasta 1 500 m^2 por gramo). Esto solamente se puede lograr con sólidos porosos, por ejemplo, el carbón activado, las geles de sílice, las alúminas y las zeolitas, los cuales contienen cavidades o poros con diámetros tan pequeños como una fracción de un nanómetro. Las superficies de estos sólidos son necesariamente irregulares a nivel molecular, y contienen si***tios*** de atracción particular para la adsorción de moléculas. Si los sitios están muy juntos, las moléculas adsorbidas pueden interactuar una con otra; si están suficientemente dispersos, las moléculas adsorbidas pueden interactuar solamente con los sitios. Dependiendo de la intensidad de las fuerzas que las unen a los sitios, estas moléculas del ***adsorbato*** pueden ser móviles o fijas en una posición. Las relativamente débiles fuerzas electrostáticas de inducción y de dispersión que se han explicado en la sección 3.8, favorecen la movilidad y dan como resultado una ***adsorción física.*** Por otro lado, fuerzas cuasiquímicas de mayor energía pueden actuar para fijar las moléculas a la superficie, promoviendo la ***quimisorción.*** Aunque la adsorción pueda clasificarse en varias formas, la distinción usual se da entre adsorción física y quimisorción. Con base en la intensidad de las fuerzas de unión, esta división se observa experimentalmente en las magnitudes del calor de adsorción.

En la adsorción de los gases, el número de moléculas atraídas a una superficie sólida depende de las condiciones en la fase gaseosa. Para presiones muy bajas, relativamente pocas moléculas son adsorbidas y solamente una fracción de la superficie sólida es cubierta. Al aumentar la presión del gas a una temperatura dada, aumenta la superficie cubierta. Cuando todos los sitios son ocupados, se dice que las moléculas adsorbidas forman una ***monocapa.*** Un incremento posterior en la presión promueve la adsorción ***enmulticapas.*** También es posible que ocurra la adsorción en multicapas en una parte de una superficie porosa cuando en otra parte aún permanecen sitios vacantes.

Las complejidades de las superficies sólidas y nuestra incapacidad para caracterizar con exactitud sus interacciones con las moléculas adsorbidas limita nuestra comprensión del proceso de adsorción. Sin embargo, no evita el desarrollo de una descripción termodinámica exacta del equilibrio de adsorción, aplicable tanto

a la adsorción física y a la quimisorción como a la adsorción en monocapas y multicapas. La estructura termodinámica es independiente de cualquier descripción particular teórica o empírica, del comportamiento de los materiales. No obstante, en lo que se refiere a su aplicación, es indispensable esa descripción y los resultados significativos requieren de modelos de comportamiento apropiados.

El tratamiento termodinámico del equilibrio gas/adsorbato es en muchos aspectos análogo al del equilibrio vapor/líquido que presentamos en la sección 12.4. No obstante, la definición de un sistema al cual se aplican las ecuaciones de la termodinámica presenta un problema. El campo de fuerza del adsorbente sólido influye en las propiedades de la fase gaseosa adyacente, pero este efecto decrece rápidamente con la distancia. Así, las propiedades del gas cambian rápidamente en la vecindad inmediata de la superficie del sólido, pero no lo hacen bruscamente. Existe una región de cambio la cual contiene gradientes en las propiedades del gas, pero la distancia dentro de la fase gaseosa en la que se siente la influencia del sólido no se puede establecer con precisión.

Este problema es evitado mediante un artificio diseñado por J. W. Gibbs. Imagínese que las propiedades de la fase gaseosa se extienden inalteradas sobre la superficie del sólido. Las diferencias entre las propiedades reales y las inalteradas se puede atribuir a una superficie matemática, tratada como una fase de dos dimensiones con sus propias propiedades termodinámicas. Esto proporciona no solamente una fase de superficie definida precisamente para explicar las singularidades de la región interfacial, sino que también las obtiene de la fase gaseosa tridimensional de modo que ésta pueda tratarse con precisión. El sólido, a pesar de la influencia de su campo de fuerza, se considera inerte y no participa de otro modo en el equilibrio gas/adsorbato. Así, para fines de análisis termodinámico, el adsorbato se trata como una fase de dos dimensiones, inherentemente un sistema abierto porque está en equilibrio con la fase gaseosa.

La relación de las propiedades fundamentales para un sistema ***PVT*** abierto está dada por la ecuación (10.2):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Se puede escribir una ecuación análoga para una fase bidimensional. La única diferencia es que en este caso la presión y el volumen molar no son las variables apropiadas. La presión es remplazada por la ***presión de dispersión***, Π, y el volumen molar por el ***área molar*** a:

$$d(nG) = (na)d\Pi - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \textbf{(14.44)}$$

Esta ecuación se escribe sobre la base de una unidad de masa, usualmente un gramo o un kilogramo, de adsorbente sólido. Así, n es la cantidad *específica* adsorbida, o sea el número de moles de adsorbato por unidad *de* masa *de* ***adsorbente.*** Además, el área A es definida como el área específica de la superficie, es decir, el área por ***unidad de masa de adsorbente,*** una magnitud característica de un adsorbente en particular. El área molar, $a \equiv A/n$, es el área de la superficie por mol de adsorbato.

La presión de dispersión es la análoga bidimensional de la presión, y tiene unidades de fuerza por unidad de longitud, de modo semejante a la tensión superficial. Se puede describir como la fuerza en el plano de la superficie que se debe ejercer de manera perpendicular a cada unidad de longitud de borde, para evitar que la superficie se extienda, es decir, para conservarla en equilibrio mecánico. No está sujeta a medición experimental directa y debe ser calculada, lo que complica significativamente el tratamiento del equilibrio de la fase adsorbida.

Debido a que la presión de dispersión agrega una variable extra, el número de grados de libertad del equilibrio gas/adsorbato es dado por una versión modificada de la regla de las fases. Para el equilibrio gadadsorbato, $\pi = 2$; por consiguiente,

$$F = N - \pi + 3 = N - 2 + 3 = N + 1$$

Así, para la adsorción de una especie pura,

$$F = 1 + 1 = 2$$

y dos variables de la regla de las fases, por ejemplo, T y P o T y n, se deben fijar independientemente para establecer un estado de equilibrio. Nótese que la fase sólida inerte no se cuenta como fase ni como especie.

Es necesario recordar la relación de adicionabilidad para la energía de Gibbs, que se deduce de las ecuaciones (10.8) y (10.12):

$$nG = \sum_i n_i \mu_i$$

La diferenciación da

$$d(nG) = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

La comparación con la ecuación (14.44) muestra que

$$(nS)dT - (na)d\Pi + \sum n_i d\mu_i = 0$$

o bien

$$S\,dT - a\,d\Pi + \sum x_i d\mu_i = 0$$

Ésta es la ecuación de Gibbs/Duhem para el adsorbato. Si se restringe a temperatura constante, produce la ***isoterma de adsorción de Gibbs***:

$$-a\,d\Pi + \sum x_i d\mu_i = 0 \qquad (T \text{ constante}) \tag{14.45}$$

La condición de equilibrio entre el adsorbato y el gas se considera que es la misma temperatura para las dos fases, y requiere

$$\mu_i = \mu_i^g$$

en donde μ_i^g representa el potencial químico de la fase gaseosa. Para un cambio en las condiciones de equilibrio,

$$d\mu_i = d\mu_i^g$$

Si la fase gaseosa es un gas ***ideal*** (la consideración usual), entonces la diferenciación de la ecuación (10.28) a temperatura constante produce

$$d\mu_i^g = RT\, d \ln y_i P$$

Al combinar las dos últimas ecuaciones con la isoterma de adsorción de Gibbs, se tiene

$$-\frac{a}{RT} d\Pi + d \ln P + \sum_i x_i d \ln y_i = 0 \qquad (T, \text{ constante}) \qquad (14.46)$$

en donde x_i y y_i representan las fracciones mol del adsorbato y la fase gaseosa, respectivamente.

Adsorción de gas puro

Son fundamentales para el estudio experimental de la adsorción de un gas puro las mediciones a temperatura constante de n, los moles de gas adsorbidos, como una función de ***P***, la presión en la fase gaseosa. Cada conjunto de datos representa una ***isoterma de adsorción*** para el gas puro sobre un adsorbente sólido en particular, Los datos de los que se dispone han sido resumidos por Valenzuela y Myers.[7] La correlación de esos datos requiere una relación analítica entre n y ***P***, y tal relación debe ser consistente con la ecuación (14.46).

Escrita para una especie química. pura, esta ecuación se convierte en

$$\frac{a}{RT} d\Pi = d \ln P \qquad (T, \text{ constante}) \qquad (14.47)$$

El factor de compresibilidad análogo para un adsorbato es definido mediante la ecuación

$$z \equiv \frac{\Pi a}{RT} \qquad (14.48)$$

[7]D. P. Valenzuela y A. L. Myers, *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1989.

La diferenciación a T constante produce

$$dz = \frac{\Pi}{RT}da + \frac{a}{RT}d\Pi$$

Al remplazar el último término por la ecuación (14.47) y eliminar Π/RT en favor de z/a de acuerdo con la ecuación (14.48), se rescribe esta ecuación como

$$-d\ln P = z\frac{da}{a} - dz$$

Al sustituir $a = A/n$ y $da = -A\ dn/n^2$, se obtiene

$$-d\ln P = -z\frac{dn}{n} - dz$$

Si se suma $d\ln n$ a ambos lados de esta ecuación y se reacomoda, se obtiene

$$d\ln\frac{n}{P} = (1-z)\frac{dn}{n} - dz$$

La integración desde $P = 0$ (en donde $n = 0$ y $z = 1$) hasta $P = P$ y $n = n$ da

$$\ln\frac{n}{P} - \ln \lim_{P\to 0}\frac{n}{P} = \int_0^n (1-z)\frac{dn}{n} + 1 - z$$

El valor limitante de n/P, a medida que $n \to 0$ y $P \to 0$, se debe encontrar por extrapolación de los datos experimentales. Al aplicar la regla de l'Hôpital a este límite, da

$$\lim_{P\to 0}\frac{n}{P} = \lim_{P\to 0}\frac{dn}{dP} \equiv k$$

Así, k es definida como la pendiente limitante de una isoterma a medida que $P \to 0$, y se conoce como la constante de Henry para la adsorción; es una función de la temperatura solamente para un adsorbente y adsorbato dados, y es característica de la interacción específica entre un adsorbente particular y un adsorbato particular.

La ecuación precedente se puede escribir, por consiguiente,

$$\ln\frac{n}{kP} = \int_0^n (1-z)\frac{dn}{n} + 1 - z$$

o bien

$$n = kP \exp\left[\int_0^n (1-z)\frac{dn}{n} + 1 - z\right] \tag{14.49}$$

Esta relación general entre n, los moles adsorbidos y P, la presión de la fase gaseosa, incluye a z, el factor de compresibilidad del adsorbato, el cual se puede representar por una ecuación de estado para el adsorbato. La forma más sencilla de tal ecuación es la análoga del gas ideal, $z = 1$, y en este caso, la ecuación (14.49) da

$$n = kP$$

la cual es la ley de Henry para la adsorción.

Se ha desarrollado una ecuación de estado conocida como la ecuación de la retícula de gas ideal, específicamente para un adsorbato:

$$Z = -\frac{m}{n}\ln\left(1 - \frac{n}{m}\right)$$

en donde m es una constante. Esta ecuación está basada en las suposiciones de que la superficie del adsorbato es una retícula bidimensional de sitios energéticamente equivalentes, cada uno de los cuales puede fijar una molécula de adsorbato y que las moléculas fijadas no interactúan una con otra. La validez de este modelo está, por lo consiguiente, limitada a no más de una cobertura en una monocapa. La sustitución de esta ecuación en la ecuación (14.49), y su integración, conducen a la *isoterma de Langmuir*:[9]

$$n = \left(\frac{m - n}{m}\right) kP$$

La resolución para n da

$$n = \frac{mP}{\frac{m}{k} + P} \tag{14.50}$$

Alternativamente,

$$n = \frac{kbP}{b + P} \tag{14.51}$$

[8]Ver, p. ej., T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Mechanics*, Sec. 7-1, Addison-Wesley, Reading, MA, 1960.

[9]Irving Langmuir (1881-1957), el segundo americano en recibir el Premio Nobel en Química, otorgado por sus contribuciones al campo de la química de superficies.

en donde $b \equiv m/k$, y k es la constante de Henry Note que cuando $P \rightarrow 0$, n/P se aproxima apropiadamente a k. En el otro extremo, donde $P \rightarrow \infty$, n se aproxima a m, el valor de *saturación* de la cantidad específica adsorbida, que representa una cobertura completa de una monocapa.

Con base en las mismas consideraciones que las de la ecuación de la retícula de gas ideal, Langmuir, en 1918, derivó la ecuación (14.50) notando que en el equilibrio la velocidad de adsorción de moléculas de gas debe ser igual a la velocidad de desorción de moléculas adsorbidas.[10] Para adsorción en una monocapa, el número de sitios puede dividirse en la fracción ocupada θ y la fracción vacante $1 - \theta$. Por definición,

$$\theta \equiv \frac{n}{m} \qquad \text{y} \qquad 1 - \theta = \frac{m - n}{m}$$

en donde m es el valor de n para una cobertura completa de una monocapa. Para las condiciones asumidas, la velocidad de adsorción es proporcional a la velocidad a la cual las moléculas chocan con la superficie, la cual a su vez es proporcional a la presión, así como a la fracción $1 - \theta$ de sitios de la superficie no ocupados por moléculas adsorbidas. La velocidad de desorción es proporcional a la fracción θ de los sitios ocupados. Al igualar estas dos velocidades, tenemos

$$\kappa P \frac{m - n}{m} = \kappa' \frac{n}{m}$$

en donde κ y κ' son constantes de proporcionalidad (velocidades). Al resolver para n y reacomodar, se tiene

$$n = \frac{\kappa m P}{\kappa P + \kappa'} = \frac{mP}{\dfrac{1}{K} + P}$$

en donde $K \equiv \kappa/\kappa'$, la relación de las constantes de velocidad de adsorción directa e inversa, es la constante convencional de equilibrio de la adsorción. La segunda igualdad en esta ecuación es equivalente a la ecuación (14.50), e indica que la constante de equilibrio de la adsorción es igual a la constante de Henry dividida por *m*, es decir, $K = k/m$.

Dado que las consideraciones sobre las cuales se basa se satisfacen a una baja cobertura de superficie, la isoterma de Langmuir siempre es válida a medida que $\theta \rightarrow 0$ y que $n \rightarrow 0$. A medida que aumenta la cobertura de la superficie, estas consideraciones se van haciendo poco reales. A pesar de ello, la isoterma de Langmuir puede dar una aproximación general que ajuste los datos de n contra *P*, sin embargo, no lleva a valores razonables para m.

[10] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, p. 1361, 1918.

Al sustituir $a = A/n$ en la ecuación (14.47), se logra que

$$\frac{A\,d\Pi}{RT} = n\,d\ln P$$

La integración a temperatura constante, desde $P = 0$ (en donde $\Pi = 0$) hasta $P = P$ y $\Pi = \Pi$, da

$$\frac{\Pi A}{RT} = \int_0^P \frac{n}{P}\,dP \tag{14.52}$$

Esta ecuación proporciona el único medio para la evaluación de la presión de dispersión. La integración se puede hacer numérica o gráficamente con los datos experimentales, o bien, estos datos se pueden ajustar a una ecuación para la isoterma. Por ejemplo, si el integrando n/P es dado por la ecuación (14.51), la isoterma de Langmuir es entonces

$$\frac{\Pi A}{RT} = kb\ln\frac{P+b}{b} \tag{14.53}$$

una ecuación válida para $n \to 0$.

No se conoce alguna ecuación de estado que conduzca a una isoterma de adsorción, la que en general se adecua a los datos experimentales, para todo el intervalo completo de n, desde cero hasta una cobertura completa de monocapa. Las isotermas que encuentran uso práctico son, con frecuencia, extensiones empíricas de 3 parámetros de la isoterma de Langmuir. Un ejemplo es la ecuación de Toth:[11]

$$n = \frac{mP}{(b + P^t)^{1/t}} \tag{14.54}$$

la cual se reduce a la ecuación de Langmuir para $t = 1$. Cuando el integrando de la ecuación (14.52) se expresa mediante la ecuación de lbth y mediante la mayor parte de otras ecuaciones de tres parámetros, su integración requiere métodos numéricos. Además, el elemento empírico de tales ecuaciones a menudo introduce una singularidad que hace que se comporten inapropiadamente en el límite a medida que $P \to 0$. Así, para la ecuación de Toth ($t < 1$), la segunda derivada d^2n/dP^2 se aproxima a $-\infty$ en este límite, haciendo que los valores de la constante de Henry calculados por esta ecuación sean demasiado grandes. Sin embargo, la ecuación de Toth encuentra frecuentemente uso práctico como una isoterma de adsorción. No obstante, esto no es siempre lo adecuado y están en uso varias otras isotermas de adsorción, como explica Suzuki.[12] Entre ellas, la ecuación de Freundlich,

[11] Valenzuela y Myers, op. *cit.*

[12] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, pp. 35-51, Elsevier, Amsterdam, 1990.

$$\theta = \frac{n}{m} = \alpha P^{1/\beta} \qquad (\beta > 1) \tag{14.55}$$

es una isoterma de 2 parámetros (α y β) que con frecuencia correlaciona exitosamente los datos experimentales, para valores bajos e intermedios de θ.

Ejemplo 14.8 Nuestro propósito aquí es ilustrar numéricamente los conceptos desarrollados para la adsorción de un gas puro. Nakahara *et al.*[13] reportan datos para el etileno adsorbido sobre una malla molecular de carbón (A = 650 $m^2\ g^{-1}$) a 50°C. Los datos, que se muestran como círculos llenos en la figura 14.6, consisten en pares de valores (n, P), en donde n es el número de moles de adsorbato por kilogramo de adsorbente, y P es la presión del gas en equilibrio en kPa. Las tendencias mostradas por los datos son típicas para la adsorción física sobre un adsorbente heterogéneo, a una cobertura de superficie de rango bajo a moderado. La línea sólida en la figura 14.16 representa una curva que se adapta a los datos por medio de la ecuación (14.54), la ecuación de Toth, con valores de parámetros como los informados por Valenzuela y Myers (*loc. cit.*).

$$m = 4.7087$$
$$b = 2.1941$$
$$t = 0.3984$$

Esto implica un valor aparente de la constante de Henry:

$$k(\text{Toth}) = \lim_{P \to 0} \frac{n}{P} = \frac{m}{b^{1/t}} = 0.6551 \text{ mol kg}^{-1}\text{ kPa}^{-1}$$

Aunque la calidad general del ajuste es excelente, el valor de la constante de Henry es demasiado grande, como se va a demostrar.

Sacar la constante de Henry a partir de una isoterma de adsorción se facilita cuando n/P (con preferencia a n) se considera la variable dependiente y n (con preferencia a P), la variable independiente. Los datos con los que se construyó una gráfica en esta forma se muestran en la figura 14.17. En esta gráfica, la constante dc Henry es la intersección extrapolada:

$$k = \lim_{P \to 0} \frac{n}{P} = \lim_{n \to 0} \frac{n}{P}$$

en donde la segunda igualdad proviene de la primera, porque n → 0 a medida que P → 0. La evaluación de la intersección (y, por tanto, de k) se hace en este caso ajustando todos los datos n/P mediante un polinomio cúbico en n:

$$\frac{n}{P} = C_0 + C_1 n + C_2 n^2 + C_3 n^3$$

[13]T. Nakahara, M. Hirata y H. Mori, *J. Chem. Eng. Data, vol.* 27, pp. 317-320, 1982.

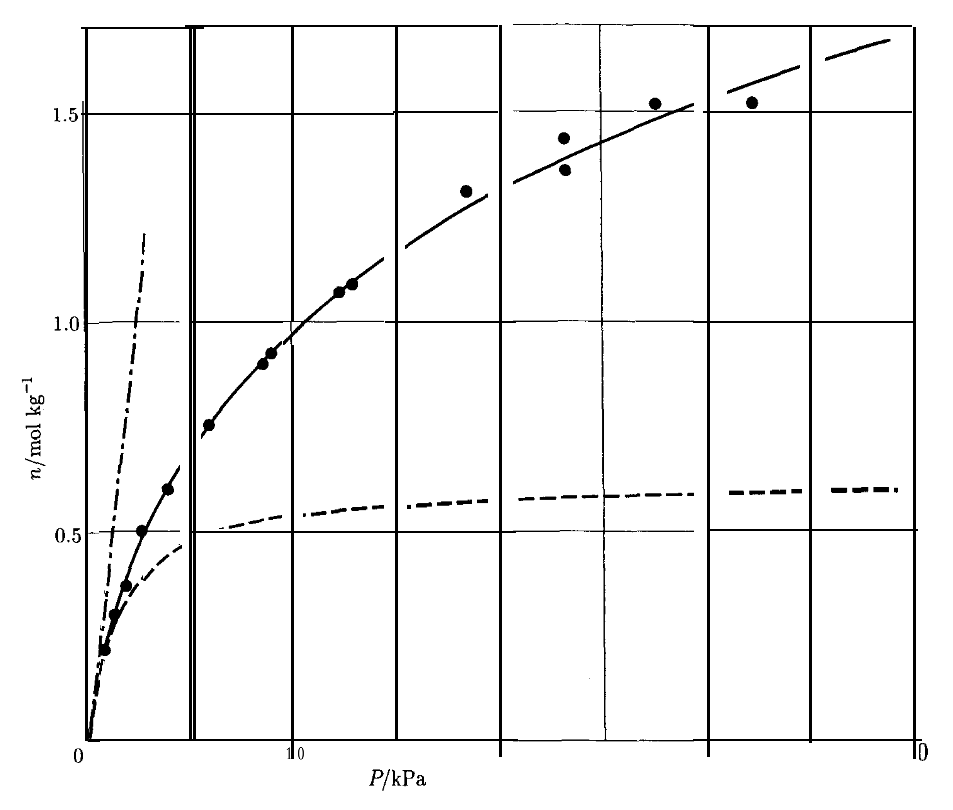


Figura 14.16: Isoterma de adsorción para el etileno sobre una malla molecular de carbón a 50°C.

Leyenda: ● datos experimentales; ———— ecuación de Toth; — — — ecuación de Langmuir para n → 0; —•—• — ley de Henry.

Los parámetros evaluados son

$$C_0 = 0.4016$$
$$C_1 = -0.6471$$
$$C_2 = 0.4567$$
$$C_3 = -0.1200$$

de donde

$$k = C_0 = 0.4016 \text{ mol kg}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

La representación de n/P mediante el polinomio cúbico aparece como la curva sólida en la figura 14.17 y la intersección extrapolada (Co $= k = 0.4016$) se indica por un círculo abierto. Para una comparación, la línea punteada es la porción para valores bajos de n de la curva n/P dados por la ecuación de Toth. Aquí, es obvio que la intersección extrapolada k(Toth), fuera de la escala en la figura, es absurdamente elevada. La ecuación de lbth no puede proporcionar una representación exacta del comportamiento de adsorción a valores muy bajos de n o de P.

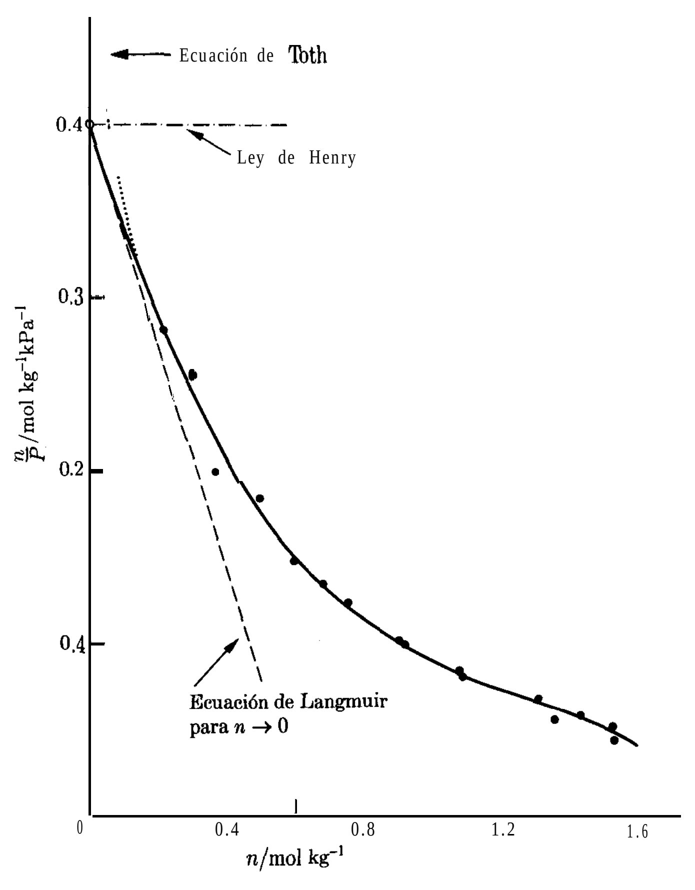


Figura 14.17: Gráfica de n/P contra n para etileno sobre una malla molecular de carbón a 50°C.
Leyenda: ● datos experimentales; ——— polinomio cúbico ajustado a n/P contra n; — — — ecuación de Langmuir para n → 0; — · — · — ley de Henry; . . . . . ecuación de Toth para n pequeña.

La ecuación de Langmuir, por otro lado, siempre es adecuada para valores suficientemente pequeños de n o de P. La reacomodación de la ecuación (14.51) nos da

$$\frac{n}{P} = k - \frac{1}{b}n$$

la cual muestra que la ecuación de Langmuir implica una variación lineal de n/P con respecto a n. Por lo tanto, la tangente limitante de la isoterma "verdadera", en una gráfica de n/P contra n, representa la aproximación de Langmuir a la isoterma para pequeños valores de n, como se muestra por las líneas punteadas en las figuras 14.16 y 14.17, está dada por la ecuación

$$\frac{n}{P} = 0.4016 - 0.6471n$$

0, en forma equivalente, por

$$n = \frac{0.6206P}{1.5454 + P}$$

Las figuras 14.16 y 14.17 muestran que la ley de Henry (representada por las líneas de puntos y rayas) y la forma limitante de la ecuación de Langmuir proporcionan, respectivamente, en este ejemplo, los límites superior e inferior de la isoterma real. La isoterma de Langmuir, cuando se adecua a *todos* los datos experimentales, produce una curva en la figura 14.16 que se adapta razonablemente bien, pero no tanto como la expresión de Toth de 3 parámetros.

Ni la presión de dispersión ni la ecuación de estado del adsorbato se requieren para una correlación empírica de los datos de adsorción de una especie única. A pesar de ello, un conjunto de datos *(n, P) implica* una ecuación de estado para la fase adsorbida y, por tanto, una relación entre la presión de dispersión Π y los moles adsorbidos. Mediante la ecuación (14.52),

$$\Pi = \frac{RT}{A}\int_0^P \frac{n}{P}\,dP = \frac{RT}{A}\int_0^n \frac{n}{P}\frac{dP}{dn}\,dn$$

La ecuación (14.48) se puede escribir

$$z = \frac{\Pi A}{nRT}$$

de donde

$$z = \frac{1}{n}\int_0^P \frac{n}{P}\,dP = \frac{1}{n}\int_0^n \frac{n}{P}\frac{dP}{dn}\,dn$$

Encontrar los valores numéricos para z y Π depende, por consiguiente, de evaluar la integral

$$I \equiv \int_0^P \frac{n}{P}\,dP = \int_0^n \frac{n}{P}\frac{dP}{dn}\,dn$$

La selección de la forma depende de si P o n es la variable independiente. La ecuación de Toth proporciona el integrando n/P como una función de P y, por lo tanto,

$$I(\text{Toth}) = \int_0^P \frac{m\,dP}{(b + P^t)^{1/t}}$$

El polinomio cúbico da n/P como una función de n, de donde

$$I(\text{cúbico}) = \int_0^n \left(\frac{C_0 - C_2 n^2 - 2C_3 n^3}{C_0 + C_1 n + C_2 n^2 + C_3 n^3}\right) dn$$

Estas dos expresiones permiten la determinación numérica de $z(n)$ y $\Pi(n)$ como un resultado de las correlaciones presentadas en este ejemplo. Así, para $n = 1$ mol kg^{-1} y $A = 650$ m^2 g^{-1}, se encuentra mediante ambas ecuaciones, la de Toth y la polinómica cúbica, que $z = 1.69$. A partir de este resultado,

$$\Pi = \frac{nRT}{A} z = \frac{1 \text{ mol kg}^{-1} \times 83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 323.15 \text{ K}}{650\,000 \text{ m}^2 \text{kg}^{-1}}$$

$$\times\ 1.69 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3} \times 10^5 \text{ N m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$$

$$= 6.99 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1} = 6.99 \text{ mN m}^{-1} = 6.99 \text{ dyn cm}^{-1}$$

La capacidad de adsorción de un adsorbente depende directamente de su área superficial específica A, pero la determinación de estos grandes valores no es un asunto trivial. El medio de hacerlo es proporcionado por el proceso de adsorción mismo. La idea básica es medir la cantidad de gas adsorbido a una cobertura completa de una monocapa y multiplicar el número de moléculas adsorbidas por el área ocupada por una sola molécula. Este procedimiento encara dos dificultades. Primero, el problema de detectar el punto de la cobertura completa de la monocapa. Segundo, resultan valores diferentes de área con diferentes gases como adsorbatos. El segundo problema es evitado por la adopción de nitrógeno como adsorbato estándar. El procedimiento consiste en hacer mediciones de la adsorción (física) de N_2, a su punto de ebullición normal (−195.8°C), para presiones hasta su presión de vapor de 1 (atm). El resultado es una curva, la primera parte de la cual es semejante a la figura 14.16. Cuando la cobertura de la monocapa es casi completa, empieza la adsorción en multicapas y la curva cambia de dirección, con una n creciendo aún más rápidamente con la presión. Finalmente, cuando la presión se aproxima a 1 (atm), la presión de vapor del adsorbato N_2, la curva se hace casi vertical debido a la condensación en los poros del adsorbente. El problema radica en identificar el punto en la curva que representa una cobertura completa de monocapa. El procedimiento usual es adecuar la ecuación de Brunauer/Emmett/Teller (BET), una extensión de 2 parámetros de la isoterma de Langmuir para la adsorción en multicapas, a los datos de n contra P. A partir de esto se puede determinar un valor para m.[14] Una vez que se conoce m, la multiplicación por el número de Avogadro y por el área ocupada por una molécula de N_2 adsorbida (16.2Å^2) da el área de la superficie. El método tiene sus incertidumbres, particularmente para las mallas moleculares en donde los poros pueden contener moléculas no adsorbidas. A pesar de ello, es una herramienta útil, ampliamente usada para la caracterización y comparación de las capacidades de adsorción.

Calor de adsorción

La ecuación de Clapeyron, derivada en la sección 6.3 para el calor latente de la transición de fase de las especies químicas puras, también es aplicable al equilibrio

[14] J. M. Smith, *Chemical Kinetics*, 3a. ed., sec. 8-1, Mc Graw-Hill, Nueva York, 1981.

de adsorción de gas puro. Sin embargo, aquí, la presión de equilibrio de dos fases depende no solamente de la temperatura, sino también de la cobertura de superficie o de la cantidad adsorbida. Así, la ecuación análoga para la adsorción se escribe

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{T\Delta V^{av}} \tag{14.56}$$

en donde el subíndice n significa que la derivada se toma a una cantidad adsorbida constante. El superíndice *av* indica un cambio de propiedad de *desorción*, es decir, la diferencia entre la propiedad en la fase de vapor y la propiedad en fase absorbida. La magnitud $\Delta H^{av} \equiv H^v - H^a$ se define como el ***calor de adsorción isotérico***, y usualmente es una magnitud positiva.[15] El calor de adsorción es una indicación útil de la intensidad de las fuerzas que unen las moléculas adsorbidas a la superficie del adsorbente, y su magnitud a menudo puede, por consiguiente, usarse para distinguir entre adsorción física y quimisorción.

La dependencia de los calores de adsorción de la cobertura superficial tiene su base en la heterogeneidad energética de la mayor parte de las superficies sólidas. Los primeros sitios en una superficie a ser ocupados son aquellos que atraen las moléculas del adsorbato más fuertemente y con el mayor desprendimiento de energía. Así, el calor de adsorción decrece con la cobertura de la superficie. Una vez que todos los sitios son ocupados y empieza la adsorción en multicapas, las fuerzas dominantes se cambian por aquellas entre las moléculas del adsorbato, y para especies subcríticas el decrecimiento del calor de adsorción se aproxima al calor de vaporización.

Asumida en la derivación de la isoterma de Langmuir se encuentra la equivalencia energética de todos los sitios de adsorción, lo que implica que el calor de adsorción es independiente de la cobertura de la superficie. Esto explica en parte la incapacidad de la isoterma de Langmuir para dar una adecuación estrecha a la mayor parte de los datos experimentales para un amplio intervalo de cobertura de la superficie. La isoterma de Freundlich, ecuación (14.55), implica el decrecimiento logarítmico en el calor de adsorción con respecto a la cobertura de la superficie.

Como en el desarrollo de la ecuación de Clausius/Clapeyron (ejemplo 6.4), si para presiones bajas se asume que la fase gaseosa es ideal y que el adsorbato es de volumen despreciable comparado con el volumen de la fase gaseosa, la ecuación (14.56) se convierte en

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{RT^2} \tag{14.57}$$

La aplicación de esta ecuación requiere la medición de isotermas a diversas temperaturas, como por ejemplo la que se encuentra a 50°C en la figura 14.16. Una

[15]Otros calores de adsorción, que también se usan, tienen una forma diferente de definición. No obstante, el calor isostérico es el más común y es el necesario para los balances de energía en columnas de adsorción.

gráfica cruzada produce conjuntos de relaciones de P contra T a n constante, de los cuales se pueden obtener valores para la derivada parcial de la ecuación (14.57). Para la quimisorción, los valores ΔH^{av} oscilan usualmente entre 60 y 170 kJ mol^{-1}. Para la adsorción física son menores; por ejemplo, los valores medidos a una cobertura muy baja para la adsorción física del nitrógeno y del n-butano sobre zeolita 5A son 18.0 y 43.1 kJ mol^{-1}, respectivamente.[16]

Adsorción de gases mezclados

La adsorción de gases mezclados se trata de modo similar a la. formulación gama/phi del EVL (sección 12.4). Identificando una propiedad de fase gaseosa por el superíndice g, se rescriben las ecuaciones (10.30) y (10.42), ecuaciones que definen la fugacidad, como

$$G_i^g = \Gamma_i^g(T) + RT \ln f_i \qquad (14.58)$$

Y

$$\mu_i^g = \Gamma_i^g(T) + RT \ln \hat{f}_i^g \qquad (14.59)$$

Nótese que como resultado de las ecuaciones (10.33) y (10.48) que

$$\lim_{P \to 0} \frac{f_i^g}{P} = 1 \qquad \text{y} \qquad \lim_{P \to 0} \frac{\hat{f}_i^g}{y_i P} = 1$$

Para las ecuaciones análogas del adsorbato hay

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \qquad (14.60)$$

Y

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \qquad (14.61)$$

con

$$\lim_{\Pi \to 0} \frac{f_i}{\Pi} = 1 \qquad \text{y} \qquad \lim_{\Pi \to 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i \Pi} = 1$$

Las energías de Gibbs que se dan mediante las ecuaciones (14.58) y (14.60) pueden ser igualadas para el equilibrio gas puro/adsorbato:

$$\Gamma_i^g(T) + RT \ln f_i^g = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$

[16]N. Hashimoto y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 12, p. 353, 1973.

El reacomodo da

$$\frac{f_i}{f_i^g} = \exp\left(\frac{\Gamma_i^g(T) - \Gamma_i(T)}{RT}\right) \equiv F_i(T) \tag{14.62}$$

Se evalúa $F_i(T)$ a partir del valor limitante de f_i/f_i^g, a medida que ambas P y Π se aproximan a cero; así,

$$\lim_{\substack{P \to 0 \\ \Pi \to 0}} \frac{f_i}{f_i^g} = \lim_{\substack{P \to 0 \\ \Pi \to 0}} \frac{\Pi}{P} = \lim_{\substack{n_i \to 0 \\ P \to 0}} \frac{n_i}{P} \lim_{\substack{\Pi \to 0 \\ n_i \to 0}} \frac{\Pi}{n_i}$$

El primer límite del último miembro es la constante de Henry, k_i; el segundo límite se evalúa a partir de la ecuación (14.48), escrita como $\Pi/n_i = z_i RT/A$; así,

$$\lim_{\substack{\Pi \to 0 \\ n_i \to 0}} \frac{\Pi}{n_i} = \frac{RT}{A}$$

En combinación con la ecuación (14.62), estas ecuaciones dan

$$F_i(T) = \frac{k_i RT}{A} \tag{14.63}$$

Y

$$f_i = \frac{k_i RT}{A} f_i \tag{14.64}$$

De modo similar podemos igualar las ecuaciones (14.59) y (14.61):

$$\Gamma_i^g(T) + RT \ln \hat{f}_i^g = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

a partir de la cual

$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^g} = \exp\left(\frac{\Gamma_i^g(T) - \Gamma_i(T)}{RT}\right) \equiv F_i(T)$$

Entonces, mediante la ecuación (14.63),

$$\hat{f}_i = \frac{k_i RT}{A} \hat{f}_i^g \tag{14.65}$$

Estas ecuaciones muestran que la igualdad de las fugacidades no es un criterio apropiado para el equilibrio gas/adsorbato. Esto también es evidente por el

hecho de que las unidades de las fugacidades en la fase de gas son las de presión, en tanto que las unidades de las fugacidades del adsorbato son las de presión de dispersión. En la mayor parte de las aplicaciones, las fugacidades aparecen como relaciones y se cancela el factor k_iRT/A. A pesar de ello, es ilustrativo observar que la igualdad de los potenciales químicos, y no de las fugacidades, es el criterio fundamental del equilibrio de fases.

Un coeficiente de actividad para las especies constituyentes de un adsorbato de gases mezclados es definido por la ecuación

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ}$$

en donde $\hat{f}_i$ y f_i° se evalúan a las mismas temperaturas ***T* y presión de dispersión** II. El signo de grado (°) indica valores para la adsorción en equilibrio de i ***pura*** a la presión de dispersión de la mezcla. La sustitución para las fugacidades en las ecuaciones (14.64) y (14.65) da

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^g(P)}{x_i f_i^g(P_i^\circ)}$$

Las fugacidades se evalúan a las presiones indicadas entre paréntesis, en donde ***P*** es la presión de los gases mezclados en equilibrio y P_i° es la presión del gas puro en equilibrio que produce la misma presión de dispersión. Si las fugacidades de la fase gaseosa se eliminan en favor de los coeficientes de fugacidad [ecuaciones (10.32) y (10.47)], entonces

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i \hat{\phi}_i P_i^\circ}$$

o bien

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \phi_i P_i^\circ \gamma_i \tag{14.66}$$

La consideración usual es que la fase de gas es ideal, en cuyo caso los coeficientes de fugacidad son la unidad, y

$$y_i P = x_i P_i^\circ \gamma_i \tag{14.67}$$

Estas ecuaciones proporcionan los medios para el cálculo de los coeficientes de actividad a partir de datos de adsorción de los gases mezclados. Alternativamente, si los valores de γ_i se pueden predecir, esto permite el cálculo de la composición del adsorbato. En particular, si el adsorbato de los gases mezclados forma una solución ideal, entonces $\gamma_i = 1$, y la ecuación resultante es la análoga de la ley de Raoult para la adsorción:

$$y_i P = x_i P_i^\circ \tag{14.68}$$

Esta ecuación siempre es válida a medida que $P \to 0$ y dentro del intervalo de presión para el cual la ley de Henry es una aproximación adecuada.

La ecuación (14.52) es aplicable, no solamente para la adsorción de un gas puro, sino también para la adsorción de una mezcla de gases de composición constante. Aplicada en el intervalo en que es válida la ley de Henry, produce

$$\frac{\Pi A}{RT} = kP \tag{14.69}$$

en donde k es la constante de Henry para los gases mezclados. Para la adsorción de la especie i pura a la misma presión de dispersión, se convierte en

$$\frac{\Pi A}{RT} = k_i P_i^\circ$$

Al combinar estas dos ecuaciones con la ecuación (14.68), se obtiene

$$y_i k_i = x_i k$$

Al sumar todas las i, se encuentra

$$k = \sum y_i k_i \tag{14.70}$$

Al eliminar k entre estas dos ecuaciones, se tiene

$$x_i = \frac{y_i k_i}{\sum y_i k_i} \tag{14.71}$$

Esta sencilla ecuación, que solamente requiere datos de adsorción del gas puro, proporciona las composiciones del adsorbato en el límite a medida que $P \to 0$.

Para una solución adsorbida ideal, en analogía con la ecuación (10.82) para volúmenes,

$$a = \sum_i x_i a_i^\circ$$

en donde a es el área molar para el adsorbato de gas mezclado y a_i° es el área molar del adsorbato de gas puro, a las mismas temperaturas y presión de dispersión. Puesto que $a = A/n$ y $a_i^\circ = A/n_i^\circ$, esta ecuación puede escribirse

$$\frac{1}{n} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^\circ}$$

o bien

$$n = \frac{1}{\sum (x_i/n_i^\circ)} \qquad (14.72)$$

en donde n es la cantidad específica del adsorbente de gas mezclado y n_i° es la cantidad específica de adsorbato i puro a la misma presión de dispersión. La cantidad de la especie i en el adsorbato **de gas mezclado es, desde** luego, $n_i = x_i n$.

La predicción del equilibrio de adsorción de gases mezclados mediante una ***teoría de solución adsorbida ideal***[17] se basa en las ecuaciones (14.68) y (14.72). Aquí se da una breve descripción del procedimiento. Dado que hay N + 1 grados de libertad, se deben especificar ambas ***T*** y ***P***, así como la composición de la fase gaseosa. La resolución es para la composición del adsorbato y la cantidad específica adsorbida. Las isotermas de adsorción para ***cada especie pura se*** deben conocer para el intervalo de presión, desde cero hasta el valor que produce la presión de dispersión del adsorbato de los gases mezclados. Para fines de ilustración, asumimos la ecuación (14.51)) isoterma de Langmuir, para aplicarla a cada especie pura, y se describe:

$$n_i^\circ = \frac{k_i b_i P_i^\circ}{bi + P_i^\circ} \qquad (A)$$

La inversa de la ecuación (14.53) da una expresión para P_i°, la cual produce valores de P_i° que corresponden a la presión de dispersión del adsorbato de los gases mezclados:

$$P_i^\circ = b_i\left(\exp \frac{\psi}{k_i b_i} - 1\right) \qquad (B)$$

en donde

$$\psi \equiv \frac{\Pi A}{RT}$$

Entonces, las etapas siguientes constituyen un procedimiento de resolución:

1. Se encuentra una estimación inicial de ψ a partir de las ecuaciones de la ley de Henry. Al combinar la definición de ψ con las ecuaciones (14.69) y (14.70), se obtiene

[17] A. L. Myers y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 11, pp. 121-127, 1965; D. P. Valenzuela y A. L. Myers, op. *cit.*

$$\psi = P \sum_i y_i k_i$$

2. Con esta estimación de ψ, calculamos P_i° para cada especie i mediante la ecuación *(B),* y n_i° para cada especie i por medio de la ecuación *(A).*

3. Se puede demostrar que el error en ψ se aproxima mediante

$$\delta\psi = \frac{P \sum_i \frac{y_i}{P_i^\circ} - 1}{P \sum_i \frac{y_i}{P_i^\circ n_i^\circ}}$$

   Además, la aproximación se hace cada vez más exacta a medida que el error disminuye. Si $\delta\psi$ es menor que alguna tolerancia prestablecida (digamos $\delta\psi < \psi \times 10^{-7}$), los cálculos pasan a la etapa final; si no, se determina un nuevo valor, $\psi = \psi + \delta\psi$, y los cálculos regresan a la etapa precedente.

4. Calcular x_i para cada especie i mediante la ecuación (14.68):

$$x_i = \frac{y_i P}{P_i^\circ}$$

   Calcular la cantidad específica adsorbida por medio de la ecuación (14.72).

El uso de la isoterma de Langmuir ha hecho que este esquema computacional aparezca sencillo, porque es posible la resolución directa para P_i° (etapa 2). Sin embargo, la mayor parte de las ecuaciones para la isoterma de adsorción son menos fáciles de manejar, y este cálculo se debe hacer numéricamente. Esto aumenta significativamente la tarea computacional, pero no altera el procedimiento general.

Las predicciones de los equilibrios de adsorción, mediante la teoría de la solución adsorbida ideal, usualmente son satisfactorias cuando la cantidad específica adsorbida es menor que una tercera parte del valor de saturación de la cobertura de monocapa. A cantidades adsorbidas más elevadas, son promovidas desviaciones negativas apreciables de la idealidad por las diferencias en tamaño de las moléculas adsorbidas y por la heterogeneidad del adsorbente. Entonces se debe recurrir a la ecuación (14.67). La dificultad está en la obtención de valores de los coeficientes de actividad, los cuales son funciones fuertes de ambas, la presión de dispersión y la temperatura. Esto contrasta con los coeficientes de actividad para las fases líquidas, los cuales, para la mayor parte de sus aplicaciones, son insensibles a la presión. Este tópico ha sido tratado por Talu *et al.*[18]

[18] O. 'Mu, J. Li y A. L. Myers, *Adsorption*, vol. 1, pp. 103-112, 1995.

14.7 EVL mediante simulación molecular

En las secciones 3.8, 4.2, 5.9 y 6.1 se describe cómo se pueden calcular las propiedades termodinámicas macroscópicas, tales como energía interna, entropía y la energía de Helmholtz, a partir de las propiedades de las moléculas individuales y sus conjuntos. Este método se ha aplicado también directamente al EVL, principalmente a especies puras ya mezclas binarias y ternarias simples. Las descripciones de las consideraciones, los métodos y los procedimientos de cálculo han sido dados por Panagiotopoulos[19] y, en una revisión amplia, por Gubbins.[20] Sus amplias bibliografías son una guía para la literatura relevante.

El método requiere funciones intermoleculares adecuadas de energía potencial U(r), así como la resolución de las ecuaciones de mecánica estadística para los conjuntos de moléculas. Como ya se mencionó en la sección 3.8, las funciones de energía potencial son aún primariamente empíricas. Excepto para las moléculas más simples, U(r) no se puede predecir por cálculos *ab initio*,[21] debido a la velocidad, aún inadecuada de la computadora. Por consiguiente, se emplean las funciones semi-empíricas basadas en la teoría de la mecánica cuántica y de datos experimentales.

Se utilizan dos procedimientos para el gran número de cálculos en la computadora requerido para tratar los conjuntos moleculares. El primero, propuesto por Panagiotopoulos,[22] se llama el método directo de Monte Carlo para el conjunto de Gibbs. En éste, se consideran dos fases separadas, cada una representada por un número finito de moléculas contenidas en una caja de simulación. Ambas están a la misma temperatura especificada, pero son de diferentes densidades y composiciones iniciales. La idea es establecer una secuencia de perturbaciones, las cuales llevan gradualmente a estas dos fases al equilibrio. Esto finalmente asegura un equilibrio interno para cada fase por separado, igualdad de presiones entre las dos fases e igualdad de los potenciales químicos para cada especie en las dos fases. La perturbaciones (cambios) diseñados para llegar a estas condiciones de equilibrio son, por consiguiente:

1. Desplazamiento al azar de las moléculas dentro de cada caja. Éstos son los cambios usuales de la simulación de Monte Carlo, los cuales aseguran el equilibrio interno y generan el conjunto sobre el cual se basa la función de partición, para conducir así a un conjunto de propiedades termodinámicas para las moléculas de cada caja.

2. Cambios de volumen al azar, iguales y opuestos en las dos cajas. Estos cambios alteran las presiones en las cajas y finalmente las llevan a su igual-

[19]A. Z. Panagiotopoulos, Molecular *Simulation*, vol. 9, pp. 1-23, 1992.

[20]K. E. Gubbins, *"Applications of Molecular Theory to Phase Equilibrium Predictions"* en *Models for Thermodynamic and Phase Equilibrium Calculations*, S. 1. Sandler, ed., pp. 507-600, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1994.

[21]Significa: desde el principio, es decir, desde el primer inicio.

[22]A. Z. Panagiotopoulos, *Molecular Physics*, vol. 61, pp. 813-826, 1987.

dad. A medida que cambian las presiones, las simulaciones de Monte Carlo, en proceso, generan en las cajas el desarrollo de las propiedades termodinámicas.

3. Transferencia al azar de moléculas entre las dos cajas. Estos cambios alteran las composiciones y los potenciales químicos μ_i de las especies en las cajas, para llevar finalmente a una aproximación de la igualdad de los potenciales químicos para cada especie en las dos cajas. Estos cambios contribuyen también al desarrollo de las propiedades termodinámicas de las moléculas en las cajas.

Los cambios se pueden aceptar o rechazar sobre la base de ciertas probabilidades que aseguren la progresión, en promedio, hacia estados de menor energía de Gibbs para las dos cajas consideradas juntas. El equilibrio de las fases se obtiene en el estado de mínima energía total de Gibbs.

Una limitación del método de Monte Carlo para el conjunto de Gibbs es que la transferencia exitosa de las moléculas entre las fases (apartado 3) se hace difícil (improbable) para los fluidos densos, lo que conduce a un tiempo de cálculo excesivo. En este caso, se puede emplear un segundo procedimiento más indirecto. La idea aquí es calcular los potenciales químicos de las especies en cada caja para un intervalo de estados. Las composiciones en equilibrio se identifican como aquellos estados que tienen la misma temperatura, presión y potencial químico para cada especie en las dos cajas. Se necesitan muchos más cálculos mediante este procedimiento que por el procedimiento directo, excepto donde la etapa de transferencia molecular se hace difícil. Para fluidos de densidad elevada y para sólidos, se prefiere el método indirecto.

La simulación molecular no es un método de rutina para los cálculos del EVL ni sustituye a los datos experimentales. Actualmente , es el más útil de los métodos para la extrapolación a condiciones no accesibles por otros medios.

El procedimiento del conjunto de Gibbs también ha sido empleado para estimar las isotermas de adsorción para sistemas sencillos. El método se ha ilustrado[23] mediante cálculos para poros cilíndricos rectos donde se pueden representar las interacciones moleculares tanto de fluido/fluido como de fluido/adsorbente mediante la función de energía potencial de Lennard- Jones [ecuación (3.55)]. Los cálculos de simulación también se han hecho para las isotermas de metano y etano adsorbidos sobre un modelo carbonáceo abierto de poro.[24] También se han calculado los calores isostéricos de adsorción.[25]

[23]A. Z. Panagiotopoulos, *Molecular Physics*, vol. 62, pp. 701-719, 1987.

[24]R. F. Cracknell y David Nicholson, *Adsorption*, vol. 1, p. 7, 1995.

[25]R. F! Cracknell, D. Nicholson y N. Quirke, *Molecular Simulation*, vol. 13, p. 161, 1994.

PROBLEMAS

14.1. Un sistema líquido binario exhibe ELL a 25°C. Determine, a partir de cada uno de los conjuntos siguientes de datos de miscibilidad, estimaciones para los parámetros A_{12} y A_{21} en la ecuación de Margules, a 25°C:

a) $x_1^\alpha = 0.10$, $x_1^\beta = 0.90$.

b) $x_1^\alpha = 0.20$, $x_1^\beta = 0.90$.

c) $x_1^\alpha = 0.10$, $x_1^\beta = 0.80$

14.2. Trabaje el problema 14.1 para la ecuación de van Laar.

14.3. Considere una mezcla binaria en fase de vapor descrita por las ecuaciones (3.31) y (10.66). ¿Bajo qué condiciones (sumamente improbables) espera que la mezcla se separe en dos fases de vapor inmiscibles?

14.4. Las especies líquidas 2 y 3 puras son, para fines prácticos, inmiscibles una en la otra. La especie líquida 1 es soluble tanto en el líquido 2 como en el líquido 3. Con un mol de cada líquido, 1, 2, y 3, se hace una mezcla en equilibrio de dos fases líquidas: una fase α que contiene las especies 1 y 2, y una fase β que contiene las especies 1 y 3. ¿Cuáles son las fracciones mol de la especie 1 en las fases α y β, si a la temperatura del experimento las energías de Gibbs en exceso de las fases están dadas por

$$\frac{(G^E)^\alpha}{RT} = 0.4\, x_1^\alpha\, x_2^\alpha \qquad \text{y} \qquad \frac{(G^E)^\beta}{RT} = 0.8\, x_1^\beta\, x_3^\beta$$

14.5. Las figuras 14.3, 14.4 y 14.5 están basadas en las ecuaciones (A) y (F) del ejemplo 14.3, con C_P^E considerado positivo y dado por $C_P^E = 3x_1x_2$. Haga una gráfica de las figuras correspondientes para los casos siguientes, en los cuales se considera que C_P^E es negativo.

a) $A = \dfrac{975}{T} - 18.4 + 3 \ln T$

b) $A = \dfrac{540}{T} - 17.1 + 3 \ln T$

c) $A = \dfrac{1\,500}{T} - 19.9 + 3 \ln T$

14.6. Se ha sugerido que se requiere un valor para G^E de al menos 0.5 RT para que una fase líquido/líquido se divida en un sistema binario. Ofrezca alguna justificación para esta afirmación.

14.7. En el ejemplo 14.5 se demostró que la ecuación de Wilson para G^E es incapaz de representar el ELL. Demuestre que la simple modificación de la ecuación de Wilson dada por

$$G^E/RT = -C[x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + x_2 \ln(x_2 + x_1\Lambda_{21})]$$

puede representar el ELL. Aquí, C es constante.

14.8. En el ejemplo 14.2 se desarrolló un -argumento plausible, a partir de las ecuaciones del *equilibrio* ELL, para demostrar que las desviaciones positivas del comportamiento de solución ideal son convenientes para la separación de la fase líquido/líquido.

a) Utilice uno de los criterios de estabilidad binaria para llegar a la misma conclusión.

b) ¿Es posible, ***en principio,*** para un sistema exhibir desviaciones negativas de la idealidad para formar dos fases líquidas?

14.9. El vapor de hexafluoruro de azufre SF_6, a presiones aproximadas de 1 600 kPa, se utiliza como un dieléctrico en grandes interruptores de circuito primario para sistemas de transmisión eléctrica. Como líquidos, el SF_6 y el H_2O son prácticamente inmiscibles y, en consecuencia, es necesario especificar un contenido mínimo de humedad en el vapor de SF_6 , de tal manera que si ocurre una condensación en climas fríos, no se forme una fase de agua líquida en el sistema. Para una determinación preliminar, asuma la fase de vapor como un gas ideal y prepare el diagrama de fases (véase la figura 14.11) para $H_2O(1)/SF_6(2)$ a 1 600 kPa, en el intervalo de composición hasta de 1 000 partes por millón de agua (base mol). Son adecuadas la siguientes ecuaciones aproximadas para la presión de vapor:

- $\ln P_1^{sat}/\text{kPa} = 19.1478 - \dfrac{5\,363.70}{T/K}$

- $\ln P_2^{sat}/\text{kPa} = 14.6511 - \dfrac{2\,048.97}{T/K}$

14.10. A partir de la ecuación (14.17) exponga los criterios de estabilidad de las ecuaciones (14.8) y (14.9).

14.11. El tolueno(l) y el agua(2) son prácticamente inmiscibles como líquidos. Determine las temperaturas de punto de rocío, así como la composición de las primeras gotas de líquido que se forman cuando mezclas de vapor de estas especies, con fracciones mol $z_1 = 0.2$ y $z_1 = 0.7$, son enfriadas a la presión constante de 101.33 kPa. ¿Cuál es la temperatura del punto de burbuja y la composición de la última gota de vapor en cada caso? Vea la sección de problemas del capítulo 12 para las ecuaciones de presión de vapor.

14.12. El n-heptano(1) ye1 agua(2) son prácticamente inmiscibles como líquidos. Una mezcla de vapor que contiene 65 mol% de agua a 100°C y 101.33 kPa se enfría lentamente a presión constante hasta que la condensación es completa. Construya una gráfica para el proceso mostrando la temperatura contra la fracción mol de heptano en equilibrio en el vapor residual. Vea la sección de problemas en el capítulo 12 para las ecuaciones de presión de vapor.

14.13. Considere un sistema binario de las especies 1 y 2 en el cual la fase líquida presenta miscibilidad parcial. En las regiones de miscibilidad, la energía de Gibbs en exceso a una temperatura particular se expresa mediante la ecuación

$$G^E/RT = 2.25x_1x_2$$

Además, las presiones de vapor de las especies puras son

$$P_1^{sat} = 75 \text{ kPa} \qquad \text{y} \qquad P_2^{sat} = 110 \text{ kPa}$$

Haciendo las consideraciones usuales para el EVL a presión baja, prepare un diagrama ***Pxy*** para este sistema a la temperatura dada.

14.14. El sistema agua(1)/n-pentano(2)/n-heptano(3) existe como un vapora 101.33 kPa y 100°C con fracciones mol $z_1 = 0.45$, $z_2 = 0.30$, $z_3 = 0.25$. El sistema es enfriado lentamente a presión constante hasta que está condensado completamente en una fase acuosa y en una fase de hidrocarburos. Asumiendo que las dos fases líquidas son inmiscibles, que la fase de vapor es un gas ideal y que los hidrocarburos obedecen la ley de Raoult, determine:

a) La temperatura del punto de rocío de la mezcla y la composición del primer condensado.

b) La temperatura a la cual la segunda fase líquida aparece primero y su composición inicial.

c) La temperatura del punto de burbuja y la composición de la última burbuja de vapor.

Vea la sección de problemas del capítulo 12 para las ecuaciones de la presión de vapor.

14.15. Trabaje el problema precedente para un sistema de composición de $z_1 = 0.32$, $z_2 = 0.45$, $z_3 = 0.23$.

14.16. El comportamiento del Caso 1 para ELS (sección 14.4) tiene un análogo para el EVL. Desarrolle la analogía.

14.17. Una aseveración con respecto al comportamiento del Caso II para el ESL (sección 14.4) fue que la condición $z_i \gamma_i^s = 1$ corresponde a la inmiscibilidad completa para todas las especies en el estado sólido. Pruebe esto.

14.18. Utilice los resultados de la sección 14.4 para desarrollar las siguientes reglas empíricas (aproximadas) :

a) La solubilidad de un sólido en un disolvente líquido se incrementa con el aumento de ***T***.

b) La solubilidad de un sólido en un disolvente líquido es independiente de la identidad de la especie disolvente.

c) De dos sólidos con aproximadamente el mismo calor de fusión, el sólido con el menor punto de fusión es el más soluble en un disolvente líquido dado a una ***T*** dada.

d) De dos sólidos con puntos de fusión similares, el sólido con el calor de fusión más pequeño es el mas soluble en un disolvente líquido dado a una ***T*** dada.

14.19. Estimar la solubilidad del naftaleno(1) en dióxido de carbono(2) a la temperatura de 100°C, a presiones hasta de 300 bar. Utilice el procedimiento que se describió en la sección 14.5, con $l_{12} = 0.088$. Compare los resultados con los que se presentan en la figura 14.15. Explique cualesquiera diferencias.

14.20. Estime la solubilidad del naftaleno(1) en nitrógeno(2) auna temperatura de 35°C, a presiones hasta de 300 bar. Utilice el procedimiento que se describió en la sección

14.5 con $l_{12} = 0$. Compare los resultados con los que se presentan en la figura 14.15 para el sistema naftaleno/CO_2 a 35°C con $l_{12} = 0$. Explique cualesquiera diferencias.

14.21. Las características cualitativas del ESV a presiones altas mostradas en la figura 14.15 se determinan por la ecuación de estado para el gas. ¿En qué grado pueden estas características ser representadas por la ecuación virial de dos términos en la presión, ecuación (3.3 1)?

14.22. La ecuación UNILAN para la adsorción de una especie pura es

$$n = \frac{m}{2s}\ln\left(\frac{c + Pe^{s}}{c + Pe^{-s}}\right)$$

en donde m, s y c son constantes empíricas positivas.

a) Demuestre que la ecuación de UNILAN se reduce a la isoterma de Langmuir para $s = 0$ (Consejo: Aplique la regla de l'Hôpital).

b) Demuestre que la constante de Henry, k, para la ecuación de UNILAN es

$$k(\text{UNILAN}) = \frac{m}{2s}\,\text{senh}\, s$$

c) Examine el comportamiento ***detallado*** de la ecuación de UNILAN a presión cero ***(P → 0, n → 0).***

14.23. En el ejemplo 14.8, la constante de Henry para la adsorción, k, identificada como la intersección en una gráfica de n/P contra n, se encontró a partir del ajuste de la curva polinomial de n/P contra n. Un procedimiento alternativo se basa sobre una gráfica de $\ln(P/n)$ contra n. Suponga que la ecuación de estado del adsorbato es una serie de potencias en n: $z = 1 + Bn + Cn^2 + \ldots$ Demuestre cómo se pueden sacar valores de k y de B a partir de una gráfica (o del ajuste de una curva polinomial) de $\ln(P/n)$ contra n. [Consejo: Empiece con la ecuación (14.49).]

14.24. Se ha supuesto en el desarrollo de la ecuación (14.49) que la fase de gas es ideal, con $Z = 1$. Suponga que para una fase de gas real $Z = Z(T, P)$. Determine la expresión análoga a la ecuación (14.49), apropiada para la fase gaseosa real (no ideal). [Consejo: Empiece con la ecuación (14.45).]

14.25. Utilice los resultados dados en el ejemplo 14.8 para preparar gráficas de Π contra n y de z contra n, para el etileno adsorbido sobre una malla molecular de carbón. Explique las gráficas.

14.26. Suponga que la ecuación de estado del adsorbato se da por $z = (1 - bn)^{-1}$, donde b es una constante. Encuentre la isoterma de adsorción implicada y demuestre bajo qué condiciones se reduce a la isoterma de Langmuir.

14.27. Suponga que la ecuación de estado del adsorbato se da por $Z = 1 + \beta n$, en donde β es una función solamente de T. Encuentre la isoterma de adsorción implicada y demuestre bajo qué condiciones se reduce a la isoterma de Langmuir.

14.28. Derive el resultado dado en el paso 3 del procedimiento para predecir el equilibrio de adsorción mediante la teoría de solución adsorbida ideal que se encuentra al final de la sección 14.6.

CAPÍTULO 15

EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

La transformación de las materias primas en productos de mayor valor por medio de las reacciones químicas es una industria importante, obteniéndose una gran variedad de productos comerciales por medio de síntesis químicas. El ácido sulfúrico, el amoniaco, el etileno, el propileno, el ácido fosfórico, el cloro, el ácido nítrico, la urea, el benceno, el metanol, el etanol y el etilenglicol son ejemplos de sustancias químicas producidas en Estados Unidos en billones de kilogramos cada año. Éstos, a su vez, se emplean en la manufactura a gran escala de fibras, pinturas, detergentes, plásticos, hule, papel, fertilizantes, insecticidas, etc. Claramente, el ingeniero químico debe familiarizarse con el diseño y operación de los reactores químicos.

Tanto la velocidad como la conversión en equilibrio de una reacción química dependen de la temperatura, la presión y la composición de los reactantes. Considérese, por ejemplo, la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre. Se requiere un catalizador si se ha de lograr una velocidad de reacción razonable. Con un catalizador de pentóxido de vanadio, la velocidad se hace apreciable aproximadamente a 300°C, y continúa en aumento a temperaturas superiores. Sobre la base de la velocidad únicamente, se debería operar el reactor a la mayor temperatura práctica. Sin embargo, la conversión en equilibrio a trióxido de azufre cae a medida que la temperatura aumenta, esto es, decrece aproximadamente de 90 por ciento, a 520°C, a 50 por ciento, aproximadamente a 680°C. Estos valores representan las conversiones máximas posibles sin considerar el catalizador o la velocidad de reacción. La conclusión evidente es que ambos, el equilibrio y la velocidad, se deben considerar en el aprovechamiento de las reacciones químicas para fines comerciales. Aunque las velocidades de reacción no son susceptibles de algún tratamiento termodinámico, las conversiones en el equilibrio sí lo son. Por consiguiente, el objetivo de este capítulo es determinar el efecto de la temperatura, la presión y la composición inicial sobre las conversiones en equilibrio de las reacciones químicas.

Muchas reacciones industriales no se llevan a cabo hasta el equilibrio; el diseño del reactor se basa entonces primariamente en la velocidad de reacción. No obstante, la selección de las condiciones de operación pueden ser influidas por las consideraciones del equilibrio. Además, la conversión en el equilibrio de una reacción proporciona una meta mediante la cual se puede medir el mejoramiento de un proceso. En forma similar, puede determinar si es o no es aconsejable una investigación experimental de un proceso nuevo. Por ejemplo, si el análisis termodinámico indica que sólo es posible un rendimiento del 20 por ciento en el equilibrio y es necesario tener un rendimiento del 50 por ciento para que el proceso sea económicamente atractivo, no tiene objeto hacer un estudio experimental. Por otro lado, si el rendimiento en el equilibrio es de 80 por ciento, se puede recomendar un programa experimental para determinar la velocidad de reacción para varias condiciones de operación (catalizador, temperatura, presión, etc.).

La estequiometría de la reacción se trata en la sección 15.1 y el equilibrio de reacción, en la sección 15.2. La constante de equilibrio se introduce en la sección 15.3, y su dependencia con respecto a la temperatura y su evaluación se consideran en las secciones 15.4 y 15.5. La conexión entre la constante de equilibrio y la composición se desarrolla en la sección 15.6. El cálculo de las conversiones en equilibrio para reacciones sencillas se trata en la sección 15.7. En la sección 15.8, se reconsidera la regla de las fases; finalmente, el equilibrio de multirreacciones es tratado en la sección 15.9.[1]

15.1 Coordenada de reacción

La reacción química general de la sección 4.7 se escribe aquí como

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 + \cdots \rightarrow |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4 + \cdots \tag{15.1}$$

en donde $|\nu_i|$ son los coeficientes estequiométricos y las A_i, corresponden a las fórmulas químicas. Los ν_i mismos se llaman números estequiométricos, y es importante recordar el signo que, por convención, es positivo para los productos y negativo para los reactantes. Así, para la reacción

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

los números estequiométricos son

$$\nu_{CH_4} = -1 \qquad \nu_{H_2O} = -1 \qquad \nu_{CO} = 1 \qquad \nu_{H_2} = 3$$

El número estequiométrico para cualquier especie inerte es cero.

Para la reacción representada mediante la ecuación (15. 1), los cambios en los números de moles de las especies presentes están en proporción directa con los

[1] Para un tratamiento comprensible de los equilibrios de las reacciones químicas, ver W. R. Smith y R. W. Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1982.

números estequiométricos. Así, para la reacción precedente, si 0.5 mol de CH_4 desaparecen debido a la reacción, también deben desaparecer 0.5 mol de H_2O; se forman simultáneamente 0.5 mol de CO y 1.5 mol de H_2. Si se aplica este principio a una cantidad diferencial de reacción, se puede escribir

$$\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_1}{\nu_1} \qquad \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_1}{\nu_1} \qquad \text{etc.}$$

La lista continúa para incluir todas las especies. La comparación de estas ecuaciones muestra que

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots$$

Siendo iguales todos los términos, se pueden identificar colectivamente mediante una sola magnitud que representa una cantidad de reacción. Así, una *definición* de $d\varepsilon$ es dada por la ecuación

$$\boxed{\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots \equiv d\varepsilon} \tag{15.2}$$

La relación general entre un cambio diferencial dn_i en el número de moles de una especie reactiva y $d\varepsilon$ *es,* por consiguiente,

$$\boxed{dn_i = \nu_i \, d\varepsilon \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{15.3}$$

Esta nueva variable ε, llamada ***coordenada de*** reacción, caracteriza el grado al cual ha tenido lugar una reacción.[2] Las ecuaciones (15.2) y (15.3) definen los ***cambios*** en ε con respecto a los cambios en los números de moles de las especies que reaccionan. La definición de ε misma es completada para cada aplicación mediante la especificación de que sea cero para el estado inicial del sistema antes de la reacción. Así, la integración de la ecuación (15.3) a partir de un estado inicial que no ha reaccionado en donde $\varepsilon = 0$ y $n_i = n_{i_0}$, a un estado alcanzado después de una cantidad arbitraria de reacción da

$$\int_{n_{i_0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon$$

o bien

$$n_i = n_{i_0} + \nu_i \varepsilon \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{15.4}$$

[2] La coordenada de reacción ε ha tenido varios otros nombres, por ejemplo: grado de avance, grado de reacción y variable de progreso.

La suma de todas las especies resulta en

$$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i0} + \varepsilon \sum_i \nu_i$$

o

$$n = n_0 + \nu\varepsilon$$

en donde

$$n \equiv \sum_i n_i \qquad n_0 \equiv \sum_i n_{i0} \qquad \nu \equiv \sum_i \nu_i$$

Así, las fracciones mol y_i de las especies presentes están relacionadas a ε por

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i\varepsilon}{n_0 + \nu\varepsilon} \tag{15.5}$$

La aplicación de esta ecuación se ilustra en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 15.1 Para un sistema en el cual ocurre la reacción siguiente,

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

suponga que inicialmente hay 2 mol CH_4, 1 mol H_2O, 1 mol CO y 4 mol H_2. Determine expresiones para las fracciones mol y_i como funciones de ε.

SOLUCIÓN Para la reacción dada,

$$\nu = \sum_i \nu_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$$

Para los números dados de los moles existentes inicialmente,

$$n_0 = \sum_i n_{i0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

Ahora, la ecuación (15.5) da

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} \qquad y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$$y_{CO} = \frac{1 + \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} \qquad y_{H_2} = \frac{4 + 3\varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

Las fracciones mol de las especies, en la mezcla de reacción, se ven como funciones de la única variable ε.

Ejemplo 15.2 Considere un vaso el cual contiene, inicialmente, solamente no moles de vapor de agua. Si la descomposición ocurre de acuerdo con la reacción

$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

encuentre expresiones que relacionen el número de moles y la fracción mol de cada especie química a la coordenada ε de reacción.

SOLUCIÓN Para la reacción dada, $\nu = -1 + 1 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. La aplicación de las ecuaciones (15.4) y (15.5) da

$$n_{H_2O} = n_0 - \varepsilon \qquad y_{H_2O} = \frac{n_0 - \varepsilon}{n_0 + \frac{1}{2}\varepsilon}$$

$$n_{H_2} = \varepsilon \qquad y_{H_2} = \frac{\varepsilon}{n_0 + \frac{1}{2}\varepsilon}$$

$$n_{O_2} = \tfrac{1}{2}\varepsilon \qquad y_{O_2} = \frac{\frac{1}{2}\varepsilon}{n_0 + \frac{1}{2}\varepsilon}$$

La descomposición fraccional del vapor de agua es

$$\frac{n_0 - n_{H_2O}}{n_0} = \frac{n_0 - (n_0 - \varepsilon)}{n_0} = \frac{\varepsilon}{n_0}$$

Así, cuando no = 1, ε se puede identificar con la descomposición fracciona1 del vapor de agua.

Dado que los ν_i son números puros sin unidades, la ecuación (15.3) demuestra que ε se debe expresar en moles. Esto nos permite hablar de un mol de **reacción,** lo que significa que se ha cambiado ε por una cantidad unitaria, es decir, por un mol. Cuando $\Delta\varepsilon = 1$ mol, la reacción se efectúa en un grado tal que el cambio en el número de moles de cada reactante y producto es igual a su número estequiométrico.

Cuando dos o más reacciones independientes se efectúan en forma simultánea, se deja que el subíndice j sea el índice de la reacción y se asocia a una coordenada de reacción ε_j, que se encuentra separada, con cada reacción. A los números estequiométricos se les pone doble subíndice para identificar su asociación con ambas, una especie y una reacción. Así ν_{ij} designa el número estequiométrico de la especie i en la reacción j. Como el número de moles de una especie n_i puede cambiar debido a varias reacciones, la ecuación general análoga a la ecuación (15.3) incluye una suma:

$$dn_i = \sum_j \nu_{i,j}\, d\varepsilon_j \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

La integración de $n_i = n_{i0}$ y $\varepsilon_j = 0$ a n_i y ε_j arbitrarias da

$$n_i = n_{i0} + \sum \nu_{i,j}\varepsilon_j \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{15.6}$$

Si se suman todas las especies, tenemos

$$n = \sum_i n_{i0} + \sum_i \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j$$

Ésta también se puede escribir

$$n = n_0 + \sum_j \left(\sum_i \nu_{i,j} \right) \varepsilon_j$$

Análoga a la definición de ν para una sola reacción, aquí se adopta la definición

$$\nu_j \equiv \sum \nu_{i,j}$$

Entonces

$$n = n_0 + \sum \nu_j \varepsilon_j$$

La combinación de esta ecuación con la ecuación (15.6) da la fracción mol:

$$\boxed{y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{15.7}$$

Ejemplo 15.3 Considere un sistema en el cual se efectúan las reacciones siguientes:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (2)$$

en donde los números (1) y (2) indican el valor de j, el índice de la reacción. Si existen inicialmente 2 mol de CH_4 y 3 mol de H_2O, determine las expresiones para las y_i como funciones de ε_1 y ε_2.

SOLUCIÓN Los números estequiométricos $\nu_{i,j}$ se pueden acomodar como sigue

$i =$	CH_4	H_2O	CO	CO2	H_2	
j						ν_j
1	-1	-1	1	0	3	2
2	-1	-2	0	1	4	2

Ahora, la aplicación de la ecuación (15.7) da

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{H_2O} = \frac{3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO} = \frac{\varepsilon_1}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{H_2} = \frac{3\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

La composición del sistema es una función de las variables independientes ε_1 y ε_2.

15.2 Aplicación de los criterios de equilibrio a las reacciones químicas

En la sección 14.1 se demostró que la energía total de Gibbs de un sistema cerrado a T y P constantes decrece durante un proceso irreversible y que las condiciones para el equilibrio se alcanzan cuando G^t llega a su valor mínimo. En este estado de equilibrio,

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \tag{14.4}$$

Así, si una mezcla de especies químicas no está en equilibrio químico, cualquier reacción que ocurra a T y P constantes debe llevar a una disminución en la energía total de Gibbs del sistema. El significado de esto para una reacción química individual se ve en la figura 15.1, la cual permite observar un diagrama de G^t contra ε, la coordenada de la reacción. Dado que ε es la única variable que caracteriza el progreso de la reacción y, por consiguiente, la composición del sistema, la energía

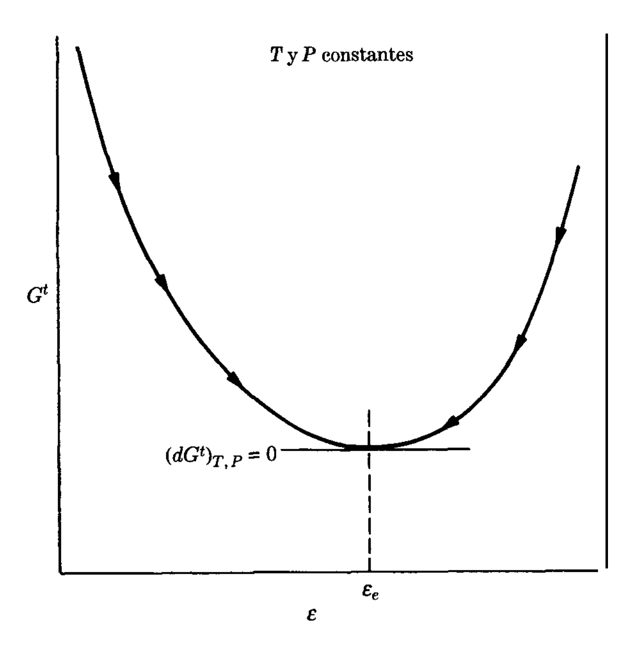


Figura 15.1: Energía total de Gibbs en relación con la coordenada de reacción.

total de Gibbs a T y P constantes está determinada por ε. Las flechas a lo largo de la curva de la figura 15.1 indican las direcciones de los cambios en $(G^t)_{T,P}$ que son posibles a causa de la reacción. La coordenada de la reacción tiene su valor de equilibrio ε_e en el mínimo de la curva. El significado de la ecuación (14.4) es que los desplazamientos diferenciales de la reacción química pueden ocurrir en el estado de equilibrio sin ocasionar cambios en la energía total de Gibbs del sistema.

En la figura 15.1 se indican las dos características distintivas del estado de equilibrio para T y P dadas: (1) La energía total de Gibbs G^t está en un mínimo; (2) su diferencial es cero. Cada una de éstas puede servir como un criterio de equilibrio. Así, se puede escribir una expresión para G^t como una función de ε y buscar el valor de ε, el cual minimiza G^t, o bien, se puede diferenciar la expresión, igualarla a cero y resolver para ε. El último procedimiento es casi siempre utilizado para reacciones individuales (figura 15.1) y lleva al método de las constantes de equilibrio, como es descrito en las secciones siguientes. También se puede extender a reacciones múltiples, pero en este caso la minimización directa de G^t a menudo es más conveniente y se considera en la sección 15.9.

Aunque las expresiones de equilibrio son *desarrolladas* para sistemas cerrados a T y P constantes, no están restringidas en su aplicación a sistemas que son realmente cerrados y alcanzan estados de equilibrio por vías de T y P constantes. Una vez que se llega a un estado de equilibrio, no ocurren cambios posteriores y el sistema continúa existiendo en este estado a T y P fijas. No importa cómo se obtiene *realmente* este estado. Una vez que se conoce que existe un estado de equilibrio a T y P dadas, se aplican los criterios.

15.3 Cambio de la energía estándar de Gibbs y la constante de equilibrio

La ecuación (10.2), la relación de las propiedades fundamentales para los sistemas de una fase ímica, proporciona una expresión para la diferencial total de la energía de Gibbs:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i \qquad (10.2)$$

Si ocurren cambios en el número de moles n_i como resultado de una reacción química individual en un sistema cerrado, entonces, por medio de la ecuación (15.3), cada dn_i se puede remplazar por el producto $\nu_i d\varepsilon$. La ecuación (10.2) se convierte entonces en

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \nu_i \mu_i \, d\varepsilon$$

Dado que nG es una función de estado, el lado derecho de esta ecuación es una expresión diferencial exacta; se deduce que

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \varepsilon}\right]_{T,P} = \left[\frac{\partial(G^t)}{\partial \varepsilon}\right]_{T,P}$$

Así, la cantidad $\Sigma_i \nu_i \mu_i$ representa, en general, la velocidad de cambio de la energía total de Gibbs del sistema con respecto a la coordenada de reacción, a *T y P* constantes. En la figura 15.1 se muestra que esta cantidad es cero en el estado de equilibrio. Por consiguiente, el criterio de equilibrio de una reacción química se puede escribir

$$\boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0} \qquad (15.8)$$

Recuérdese la definición de la fugacidad de una especie en solución:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \qquad (10.42)$$

Además, se puede escribir la ecuación (10.30) para especies puras i en ***su estado estándar***[3] a la misma temperatura:

$$G_i^\circ = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$

[3]Los estados estándar fueron introducidos y explicados en la sección 4.4.

La diferencia entre estas dos ecuaciones está dada entonces por

$$\mu_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \tag{15.9}$$

La relación $\hat{f}_i/f_i^\circ$ se llama la ***actividad*** $\hat{a}_i$ de la especie i en solución. Así, por definición

$$\hat{a}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \tag{15.10}$$

y la ecuación precedente se convierte en

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i \tag{15.11}$$

Al combinar la ecuación (15.8) con la ecuación (15.11) para eliminar μ_i se obtiene el estado de equilibrio de una reacción química

$$\sum_i \nu_i (G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i) = 0$$

o bien

$$\sum_i \nu_i G_i^\circ + RT \sum_i \ln(\hat{a}_i)^{\nu_i} = 0$$

o bien

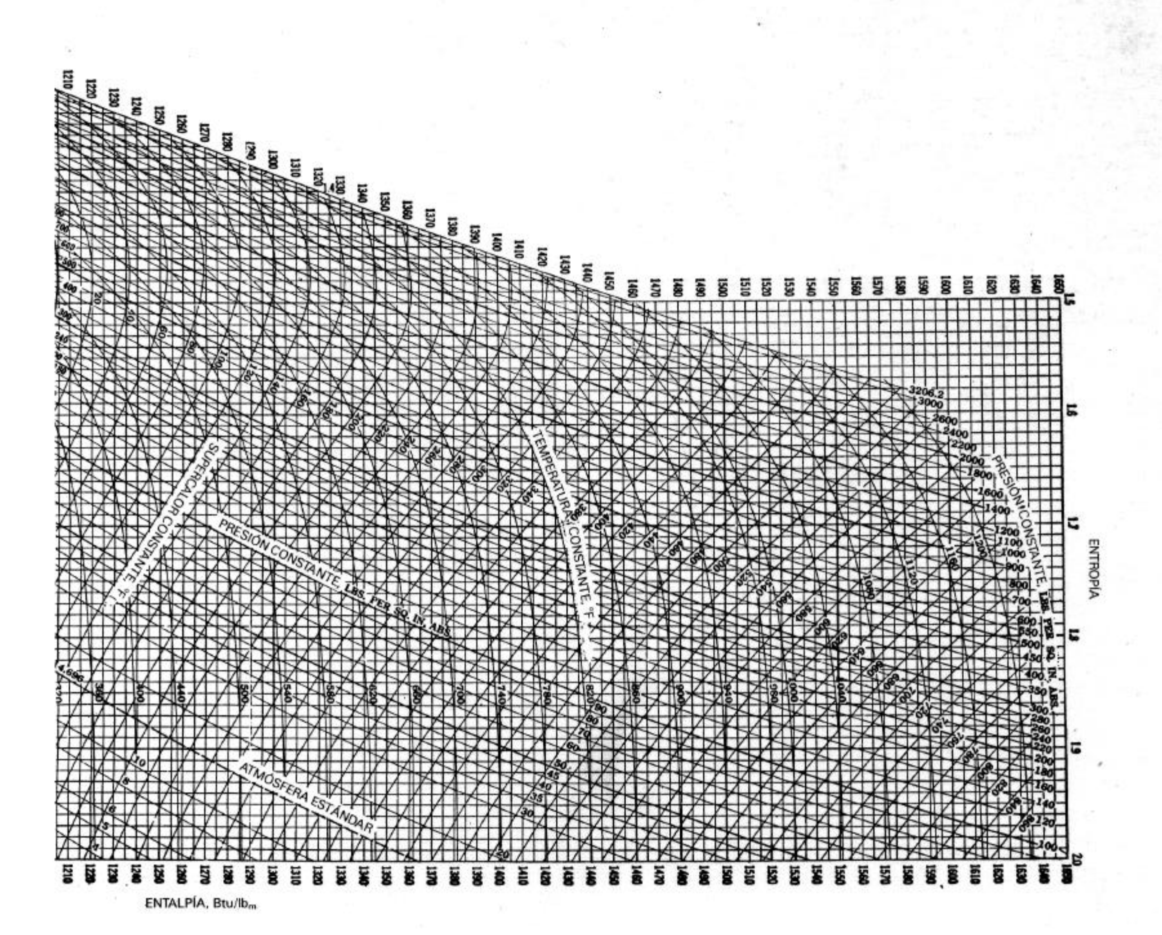
$$\ln \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \frac{-\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT} \tag{15.12}$$

en donde $\prod_i$ significa el producto de todas las especies i. En forma exponencial, la ecuación (15.12) se convierte en

$$\boxed{\prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \exp \frac{-\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT} \equiv K} \tag{15.13}$$

La definición de K está incluida en esta ecuación. Dado que G_i° es una propiedad de la especie pura i en su estado estándar a presión fija, depende solamente de la temperatura. La ecuación (15.13) muestra que K es también una función solamente de la temperatura. A pesar de esta dependencia de la temperatura, K se

Diagrama de Mollier para vapor. *(Reproducido con permiso de "Steam Tables: Properties of Saturated and Superheated Steam", derechos reservados, 1940, Combustion Engineering, Inc.)*



llama la ***constante*** de equilibrio para la reacción. La ecuación (15.12) se puede escribir ahora

$$\boxed{-RT \ln K = \sum_i \nu_i G_i^\circ \equiv \Delta G^\circ} \qquad (15.14)$$

El término final AG” es la forma convencional de representar la cantidad $\Sigma_i \nu_i\ G_i^\circ$, y recibe el nombre de cambio de ***la energía*** estándar ***de Gibbs de la reacción.***

Las actividades $\hat{a}_i$ en la ecuación (15.13) dan la conexión entre el estado de ***equilibrio*** de interés y los estados ***estándar*** de las especies individuales, para los cuales se presume que se dispone de datos, como se explica en la sección 15.5. Los estados estándar son arbitrarios, pero siempre deben estar a la temperatura T de equilibrio. Los estados estándar seleccionados no necesitan ser los mismos para todas las especies que toman parte en una reacción. No obstante, para una especie ***particular,*** el estado estándar representado por G_i° debe ser el mismo estado que para la fugacidad, f_i°, sobre la cual se basa la actividad $\hat{a}_i$.

La función AG” $\equiv \Sigma_i \nu_i G_i^\circ$ en la ecuación (15.14) es la diferencia entre las energías de Gibbs de los productos y reactantes (ponderados' por sus coeficientes estequiométrícos) cuando cada uno está en su estado estándar como una sustancia pura a la temperatura del sistema y a una presión fija. Así, el valor de AG” es fijado para una reacción dada una vez que la temperatura se ha establecido, y es independiente de la presión y composición del equilibrio. Otros ***cambios de propiedad*** estándar ***de reacción*** son definidos en forma similar. Así, para la propiedad general M, se escribe

$$\Delta M^\circ = \sum_i \nu_i M_i^\circ$$

De acuerdo con esto, AH” es definido por la ecuación (4.20) y ΔC_P° por la ecuación (4.22). Para el cambio de la entropía estándar de reacción, ΔM° se convierte en AS”. Estas cantidades son todas ellas funciones de la temperatura solamente para una reacción dada y están relacionadas una a la otra por ecuaciones análogas a las relaciones de propiedad para especies puras.

Como ejemplo se desarrolla la relación entre el calor estándar de reacción y el cambio de energía estándar de Gibbs de la reacción. La ecuación (6.31), escrita para la especie i en su estado estándar, se convierte en

$$H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(G_i^\circ/RT)}{dT}$$

Las derivadas totales son apropiadas aquí porque las propiedades en el estado estándar son funciones solamente de la temperatura. La multiplicación de ambos lados de esta ecuación por ν_i y la suma de todas las especies da

$$\sum_i \nu_i H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(\sum_i \nu_i G_i^\circ/RT)}{dT}$$

En vista de las definiciones de las ecuaciones (4.20) y (15.14), esto se puede escribir

$$\Delta H^\circ = -RT^2 \frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} \tag{15.15}$$

15.4 Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio

Dado que la temperatura de estado estándar es la de la mezcla de equilibrio, los cambios de propiedades estándar de la reacción, tales como AG" y ΔH°, varían con la temperatura del equilibrio. La dependencia de AG" sobre T está dada por la ecuación (15.15), la cual se puede reescribir como

$$\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2}$$

De acuerdo con la ecuación (15.14),

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln K$$

Por consiguiente,

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}} \tag{15.16}$$

La ecuación (15.16) da el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio y, de aquí, sobre la conversión del equilibrio. Si ΔH° es negativo, es decir, si la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio decrece al incrementarse la temperatura. Inversamente, K incrementa con T para una reacción endotérmica.

Si AH', el cambio de la entalpía estándar (calor) de reacción, se asume independiente de T, la integración de la ecuación (15.16), de una temperatura particular T_1 a una temperatura arbitraria T, lleva al resultado sencillo

$$\ln \frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{15.17}$$

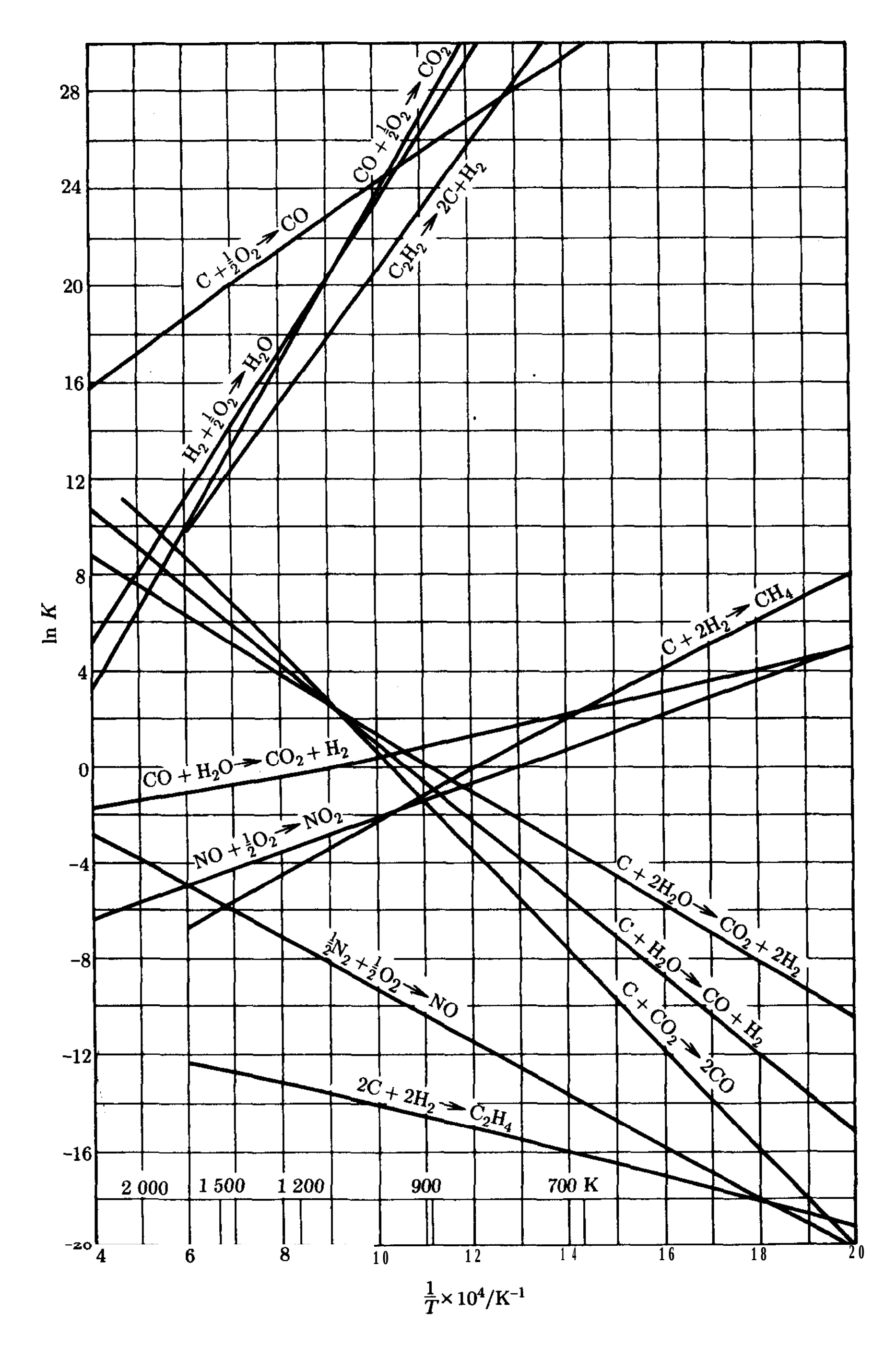


Figura 15.2: Constantes de equilibrio como funciones de la temperatura.

Esta ecuación aproximada implica que una gráfica de $\ln K$ contra la recíproca de la temperatura absoluta es una línea recta. La figura 15.2, una gráfica de $\ln K$ contra $1/T$ para un número de reacciones comunes, ilustra esta linearidad aproximada. Así, la ecuación (15.17) proporciona una relación razonablemente exacta para la interpolación y extrapolación de los datos de las constantes de equilibrio.

Un punto de partida conveniente para el desarrollo ***riguroso*** del efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio es la relación general

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{15.18}$$

Esta ecuación proviene de la definición de la energía de Gibbs, $G \equiv H - TS$, aplicada a cada especie de una reacción química en su estado estándar a la temperatura T; así,

$$G_i^\circ = H_i^\circ - TS_i^\circ$$

La multiplicación por ν_i y la suma de todas las especies da

$$\sum_i \nu_i G_i^\circ = \sum_i \nu_i H_i^\circ - T\sum_i \nu_i S_i^\circ$$

La ecuación (15.18) proviene directamente de la definición del cambio de una propiedad estándar de reacción.

El calor estándar de reacción está relacionado a la temperatura mediante la ecuación (4.24):

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R}\,dT \tag{4.24}$$

La dependencia del cambio de entropía estándar de reacción con respecto a la temperaturas se desarrolla similarmente. La ecuación (6.21) se escribe para la entropía del estado estándar de las especies i, a la presión P° constante del estado estándar:

$$dS_i^\circ = C_{P_i}^\circ \frac{dT}{T}$$

Al multiplicar por ν_i, sumar todas las especies y recordar la definición de un cambio de propiedad estándar de reacción, esta ecuación se transforma en

$$d\Delta S^\circ = \Delta C_P^\circ \frac{dT}{T}$$

La integración da

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \qquad (15.19)$$

de donde ΔS° y ΔS_0° son los cambios de entropía estándar de reacción a la temperatura T y a la temperatura de referencia T_0, respectivamente. Las ecuaciones (15.18), (4.24) y (15.19) se combinan para dar

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - T\Delta S_0^\circ - RT \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

Sin embargo,

$$\Delta S_0^\circ = \frac{\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ}{T_0}$$

de donde

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - \frac{T}{T_0} (\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ) + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - RT \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

Finalmente, la división por RT produce

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \qquad (15.20)$$

Recuérdese que por la ecuación (15.14), $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$.

Cuando la dependencia de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura de cada especie está dada por la ecuación (4.4), la primera integral del lado derecho de la ecuación (15.20) está dada por la ecuación (4.25), la cual, para propósitos computacionales, se ha nombrado

IDCPH(TO,T;DA,DB,DC,DD)

Similarmente, la segunda integral está dada por la análoga de la ecuación (5.15):

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2}\right)\left(\frac{\tau + 1}{2}\right)\right](\tau - 1) \qquad (15.21)$$

en donde

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

La integral se evalúa mediante una función de exactamente la misma forma como la dada por la ecuación (5.15), y el mismo programa de computadora sirve para la evaluación de alguna de las integrales. La única diferencia está en el nombre de la función. Para propósitos computacionales, el nombre que aquí se usa es

IDCPS(TO,T; DA,DB,DC,DD)

Así, $\Delta G^\circ/RT(= -\ln K)$, como se da por la ecuación (15.20), se calcula fácilmente a cualquier temperatura a partir del calor estándar de reacción y el cambio de la energía estándar de Gibbs de la reacción a una temperatura de referencia (usualmente 298.15 K) y a partir de dos funciones, las cuales se pueden evaluar por procedimientos computacionales estándar.

15.5 Evaluación de las constantes de equilibrio

Los valores de AG" para muchas **reacciones** ***de formación*** están tabulados en referencias estándar.[4] Los valores de AG," no se miden experimentalmente, pero son calculados mediante la ecuación (15.18). La determinación de ΔS_f° se puede basar en la tercera ley de la termodinámica, explicada en la sección 5.8. La combinación de los valores a partir de la ecuación (5.20), para las entropías absolutas de las especies que toman parte en la reacción, da el valor de A S_f° . Las entropías (y las capacidades caloríficas) también se determinan comúnmente a partir de cálculos estadísticos'basados sobre datos espectroscópicos.[5]

Se enlistan los valores de $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ para un número limitado de compuestos químicos en la tabla C.4 del apéndice C. Estos valores son para una temperatura de 298.15 K, como lo son los valores de $\Delta H_{f_{298}}^\circ$ enlistados en la misma tabla. Los valores de AG" para otras reacciones se calculan a partir de los valores de reacciones de formación, exactamente en la misma forma que los valores ΔH° para otras reacciones se determinan a partir de los valores para reacciones de formación (sección 4.5). En una recopilación de datos más extensa, los valores de $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ y $\Delta H_{f_{298}}^\circ$ se dan para un amplio intervalo de temperaturas, y no solamente para 298.15 K. Donde faltan datos se dispone de métodos para su estimación; éstos se han revisado por Reid, Prausnitz y Poling.[6]

Ejemplo 15.4 Calcular la constante de equilibrio para la hidratación del etileno en fase de vapor a 145 y 320°C, a partir de los datos dados en el apéndice C.

[4]Por ejemplo, "TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons" y "TRC Thermodynamic Tables-Non-hidrocarbons", publicaciones seriadas del Thermodynamic Research Center, Texas A & M Univ. System, College Station, Texas; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Physical and Chemical Reference* Data, vol. ll, sup. 2, 1982.

[5]K. S. Pitzer, *Thermodynamics,* 3a. ed., capítulo 5, McGraw-Hill, Nueva York, 1995.

[6]R. C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., capítulo 6, McGraw-Hill, Nueva York, 198'7.

SOLUCIÓN Primero determinamos valores para ΔA, AB, ΔC y ΔD. Para la reacción

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

el significado de A está indicado por

$$A = (C_2H_5OH) - (C_2H_4) - (H_2O)$$

Así, a partir de los datos de capacidad calorífica de la tabla C. 1:

$$\Delta A = 3.518 - 1.424 - 3.470 = -1.376$$

$$AB = (20.001 - 14.394 - 1.450) \times 10^{-3} = 4.157 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = (-6.002 + 4.392 - 0.000) \times 10^{-6} = -1.610 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = (-0.000 - 0.000 - 0.121) \times 10^{5} = -0.121 \times 10^{5}$$

Ademas, necesitamos valores de ΔH°_{298} y ΔG°_{298} a 298.15 K para la reacción dc hidratación. Estos se encuentran a partir de los datos de la tabla C.4 del calor de formación y de la energía de Gibbs de formación.

$$AH,“,, = -235\ 100 - 52\ 510 - (-241818) = -45\ 792 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$\Delta G^\circ_{298} = -168\ 490 - 68\ 460 - (-228\ 572) = -8\ 378 \text{ J mol}^{-1}$$

Para $T = 145 + 273.15 = 418.15$ K, los valores de las integrales en la ecuación (15.20) son dados por

IDCPH(298.15,418.15;–1.376,4.157E–3,–1.610E–6,–0.121E+5) = -23.121

IDCPS(298.15,418.15;–1.376,4.157E–3,–1.610E–6,–0.121E+5) = -0.06924

La sustitución de valores en la ecuación (15.20), para una temperatura dc referencia de 298.15, da

$$\frac{\Delta G^\circ_{418}}{RT} = \frac{-8\,378 + 45\,792}{(8.314)(298.15)} + \frac{-45\,792}{(8.314)(418.15)} + \frac{-23.121}{418.15} + 0.06924 = 1.936$$

Para $T = 320 + 273.15 = 593.15$ K,

IDCPH(298.15,593.15;–1.376,4.157E–3,–1.610E–6,–0.121E+5) = 22.632

IDCPS(298.15,593.15;–1.376,4.157E–3,–1.610E–6,–0.121E+5) = 0.01731

y

$$\frac{\Delta G^\circ_{593}}{RT} = \frac{-8\,378 + 45\,792}{(8.314)(298.15)} + \frac{-45\,792}{(8.314)(593.15)} + \frac{22.632}{593.15} - 0.01731 = 5.829$$

Entonces

en 418.15 K: $\ln K = -1.936$ y $K = 14.43 \times 10^{-2}$

en 593.15 K: $\ln K = -5.829$ y $K = 2.94 \times 10^{-3}$

15.6 Relación de las constantes de equilibrio con la composición

Reacciones en fase gaseosa

El estado estándar para un gas es el estado de gas ideal del gas puro, a la presión de estado estándar P° de 1 bar. Dado que la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión, $f_i^\circ = P^\circ$ para cada especie i. Así, para las reacciones en fase gaseosa, $\hat{a}_i = \hat{f}_i/f_i^\circ = \hat{f}_i/P^\circ$, y la ecuación (15.13) se convierte en

$$K = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^\circ}\right)^{\nu_i} \qquad (15.22)$$

La constante de equilibrio K es una función solamente de la temperatura. A pesar de ello, la ecuación (15.22) relaciona a K con las fugacidades de las especies reaccionantes tal y como existen en la mezcla en equilibrio real. Estas fugacidades reflejan las no idealidades de la mezcla en equilibrio y son funciones de la temperatura, la presión y la composición. Esto significa que para una temperatura establecida, la composición en el equilibrio debe cambiar con respecto a la presión en forma tal que $\prod_i(\hat{f}_i/P^\circ)^{\nu_i}$ permanezca constante.

La fugacidad está relacionada con el coeficiente de fugacidad por medio de la ecuación (10.47), escrita aquí como

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$$

La sustitución de esta ecuación en la ecuación (15.22) proporciona una expresión de equilibrio que exhibe la presión y la composición.

$$\boxed{\prod_i (y_i\hat{\phi}_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu} K} \qquad (15.23)$$

en donde $\nu \equiv \sum_i \nu_i$ y P° es la presión del estado estándar de 1 bar, expresada en las mismas unidades utilizadas para P. Las y_i se pueden eliminar en favor del valor del equilibrio para la coordenada de la reacción ε_e. Entonces, para una temperatura

establecida la ecuación (15.23) relaciona a ε_e con P. En principio, la especificación de la presión permite la resolución para ε_e. Sin embargo, el problema se puede complicar por la dependencia de las $\hat{\phi}_i$ con respecto a la composición, o sea, de ε_e. Los métodos de la sección 10.7 y 13.4 se pueden aplicar al cálculo de los valores de $\hat{\phi}_i$, por ejemplo, mediante la ecuación (10.69) o la (13.38). Debido a la complejidad de los cálculos, se indica un procedimiento iterativo, que se inicia al fijar $\hat{\phi}_i = 1$ y se formula para resolución en computadora. Una vez que se ha calculado el conjunto inicial de y_i, se determinan las $\hat{\phi}_i$, y el procedimiento se repite hasta la convergencia.

Si la consideración de que la mezcla en equilibrio es una *solución ideal* se justifica, entonces, cada $\hat{\phi}_i$ se convierte en ϕ_i, el coeficiente de fugacidad de la especie pura i a T y P [ecuación (10.85)]. En ese caso, la ecuación (15.23) se convierte en

$$\boxed{\prod_i (y_i\phi_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu} K} \qquad (15.24)$$

Las ϕ_i para cada especie pura se pueden evaluar a partir de una correlación generalizada una vez que se han especificado T y P del equilibrio.

Para presiones suficientemente bajas o temperaturas suficientemente elevadas, la-mezcla en equilibrio se comporta prácticamente como un gas ideal. En este caso, $\hat{\phi}_i = 1$, y la ecuación (15.23) se reduce a

$$\boxed{\prod_i (y_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu} K} \qquad (15.25)$$

En esta ecuación, los términos dependientes de la composición, la temperatura y la presión son distintos y separados, y la resolución para cualquiera de sea ε_e, T o P, dados los otros dos, es posible.

Aunque la ecuación (15.25) se mantiene solamente para la reacción de un gas ideal, se puede fundamentar varias conclusiones sobre ella, que en general son ciertas.

1. De acuerdo con la. ecuación (15.16), el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio K, está determinado por el signo de ΔH°. Así, cuando ΔH° es positivo, es decir, cuando la reacción estándar es *endotérmica*, un incremento en T da como resultado un aumento en K. La ecuación (15.25) muestra que un incremento en K a P constante da como resultado un aumento en $\prod_i (y_i)^{\nu_i}$; esto implica un desplazamiento de la reacción hacia la derecha y un incremento en ε_e. Inversamente, cuando ΔH° es negativo, es decir, cuando la reacción estándar es *exotérmica*, un incremento en T ocasiona una disminución en K y, por lo tanto, una disminución en $\prod_i (y_i)^{\nu_i}$ a P constante. Esto implica un desplazamiento de la reacción a la izquierda y una disminución de ε_e.

2. Si el número estequiométrico total $\nu\ (\equiv \sum_i \nu_i)$ es negativo, la ecuación (15.25) muestra que un incremento en P a T constante causa un incremento en $\prod_i (y_i)^{\nu_i}$, lo que implica un desplazamiento de la reacción hacia la derecha y un incremento en ε_e. Si ν es positivo un aumento en P a T constante causa un decremento en $\prod_i (y_i)^{\nu_i}$, un desplazamiento de la reacción a la izquierda y una disminución en ε_e.

Reacciones en fase líquida

Para una reacción que ocurre en la fase líquida, se regresa a la ecuación (15.13), la cual relaciona K con las actividades:

$$K = \prod (\hat{a})^{\nu_i} \tag{15.26}$$

El estado estándar más común para líquidos es el estado del líquido puro, a la temperatura del sistema y a 1 bar. Las actividades están dadas por

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$$

en donde f_i° es la fugacidad del líquido i puro a la temperatura del sistema y a la presión de 1 bar.

De acuerdo con la ecuación (10.89), la cual define el coeficiente de actividad,

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$$

en donde f_i es la fugacidad del líquido i puro a la temperatura y la presión de la mezcla en equilibrio. La actividad se puede expresar ahora como

$$\hat{a}_i = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^\circ} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \tag{15.27}$$

Dado que las fugacidades de los líquidos son funciones débiles de la presión, la relación f_i/f_i° con frecuencia se toma como la unidad. No obstante, se evalúa con facilidad. Se escribe la ecuación (10.30) dos veces, primero para el líquido i puro a la temperatura T y la presión P, y la segunda para el líquido i puro a la misma temperatura pero a la presión de estado estándar P°. Si se toma la diferencia entre dos ecuaciones, se obtiene

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

La integración de la ecuación (6.10) a temperatura constante T, para el cambio de estado del líquido i puro de $P°$ a P, da

$$G_i - G_i^\circ = \int_{P^\circ}^{P} V_i \, dP$$

Al combinar estas dos ecuaciones, se obtiene

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \int_{P^\circ}^{P} V_i \, dP$$

Dado que V_i cambia poco con la presión para líquidos (y sólidos), la integración de $P°$ a P da una aproximación excelente

$$\ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \frac{V_i(P - P^\circ)}{RT}$$

La ecuación (15.26) se puede escribir ahora

$$\boxed{K = \left[\prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i}\right] \exp\left[\frac{(P - P^\circ)}{RT} \sum_i (\nu_i V_i)\right]} \tag{15.28}$$

Excepto para presiones elevadas, el término exponencial es cercano a la unidad y se puede omitir. En este caso,

$$K = \prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \tag{15.29}$$

y el único problema es la determinación de los coeficientes de actividad. Una ecuación como la ecuación de Wilson [ecuación (11.23)] o el método UNIFAC puede, en principio, ser aplicada, y se pueden encontrar las composiciones mediante la ecuación (15.29) utilizando un complejo programa iterativo de computadora. Sin embargo, la facilidad relativa de la investigación experimental para las mezclas líquidas ha actuado en contra de la aplicación de la ecuación (15.29).

Si la mezcla de equilibrio es una solución ideal, entonces todas las γ_i son la unidad y la ecuación (15.29) se convierte en

$$K = \prod (x_i)^{\nu_i} \tag{15.30}$$

Esta sencilla relación se conoce como la ley *de* acción *de* masas. Dado que los líquidos forman frecuentemente soluciones no ideales, se puede esperar que la ecuación (15.30) produzca, en la mayoría de los casos, malos resultados.

Para las especies que se sabe existen en concentraciones elevadas, la ecuación $\hat{a}_i = x_i$ usualmente es casi correcta, porque la regla de Lewis/Randall [ecuación

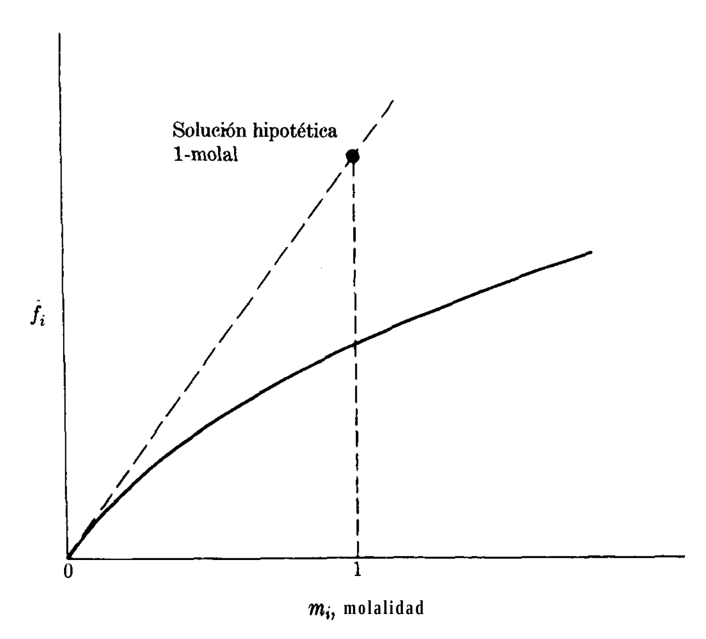


Figura 15.3: Estado estándar para soluciones acuosas diluidas.

(10.84)] siempre es válida para especies cuya concentración se aproxima a x_i = 1, como se ha explicado en la sección ll. 1. Para especies a concentración baja en solución acuosa, se ha adoptado ampliamente un procedimiento diferente, porque en este caso la igualdad de $\hat{a}_i$ y x_i usualmente está lejos de ser correcta. El método se basa en el uso de un estado estándar ficticio o hipotético para el soluto, tomado como el estado que podría existir si el soluto obedeciera la ley de Henry hasta una molalidad m, de la unidad. En esta aplicación, la ley de Henry se expresa como

$$\hat{f}_i = k_i m_i \tag{15.31}$$

y siempre es válida para una especie cuya concentración se aproxima a cero. Este estado hipotético se ilustra en la figura 15.3. La línea punteada, trazada como tangente a la curva en el origen, representa la ley de Henry y es válida en el caso mostrado, a una molalidad mucho menor que la unidad. No obstante, se pueden calcular las propiedades que el soluto tendría si obedeciera la ley de Henry a una concentración de 1 molal, y este estado hipotético sirve con frecuencia como un estado estándar conveniente para los solutos.

La fugacidad de estado estándar es

$$\hat{f}_i^\circ = k_i m_i^\circ = k_i \times 1 = k_i$$

De donde, para cualquier especie a una concentración suficientemente baja como para mantener la ley de Henry,

$$\hat{f}_i = k_i m_i = \hat{f}_i^\circ m_i$$

$$\hat{a}_i = \frac{f_i}{\hat{f}_i^\circ} = m_i \qquad (15.32)$$

La ventaja de este estado estándar es que proporciona una relación muy simple entre la actividad y la concentración para casos en los cuales la ley de Henry es, al menos, aproximadamente válida. Su rango no se extiende comúnmente a una concentración de 1 molal. En el raro caso donde se extiende, el estado estándar es un estado real del soluto. Este estado estándar es útil cuando los datos de AG” están disponibles para el estado estándar de una solución 1 molal, ya que de otra manera no se puede evaluar la constante de equilibrio mediante la ecuación (15.14).

15.7 Conversiones de equilibrio para reacciones individuales

Suponga que ocurre una reacción individual en un sistema homogéneo y suponga que se conoce la constante de equilibrio. En este caso, es posible el cálculo de la composición de la fase en el equilibrio si se asume que la fase es un gas ideal [ecuación (15.25)] ounasoluciónideal [ecuación (15.24) o (15.30)]. Cuandonoes razonable esta consideración de idealidad, el problema continúa siendo manejable para reacciones en fase gaseosa por medio de la aplicación de una ecuación de estado y la resolución por computadora. Para los sistemas *heterogéneos*, donde existe más de una fase, el problema es más complicado y requiere la sobreposición del criterio para el equilibrio de fases desarrollado en la sección 10.6. En el equilibrio, no puede haber tendencia para que ocurra el cambio, sea por transferencia de masa entre las fases 0 por una reacción química. Se presentan, en primer lugar, en lo que sigue principalmente mediante ejemplo, los procedimientos en uso para los cálculos de equilibrio para reacciones en una sola fase y, en segundo lugar, para las reacciones heterogéneas.

Reacciones en una sola fase

Los ejemplos siguientes ilustran la aplicación de las ecuaciones desarrolladas en la sección precedente.

Ejemplo 15.5 La reacción del gas de agua

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

se lleva a cabo bajo los diferentes conjuntos de condiciones que se describen abajo. Calcule la fracción de vapor de agua que ha reaccionado en cada caso. Suponga que la mezcla se comporta como un gas ideal.

a) Los reactantes consisten en 1 mol de vapor de H_2O y 1 mol de CO. La temperatura es 1 100 K y la presión es 1 bar.

b) Las mismas que en *a*) excepto que la presión es 10 bar.

c) Las mismas que en *a*) excepto que se incluyen 2 mol de N_2 en los reactantes.

d) Los reactantes son 2 mol de H_2O y 1 mol de CO. Las otras condiciones son las mismas que en a).

e) Los reactantes son 1 mol de H_2O y 2 mol de CO. Las otras condiciones son las mismas que en a).

f) La mezcla inicial consiste en 1 mol de H_2O, 1 mol de CO y 1 mol de CO_2. Las otras condiciones son las mismas que en a).

g) Las mismas que en *a*), excepto que la temperatura es 1 650 K.

SOLUCIÓN *a*) Para la reacción dada a 1 100 K, $10^4/T = 9.05$, y la figura 15.2 da el valor $\ln K = 0$ o $K = 1$. Para esta reacción, $\nu = \sum_i \nu_i = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$. Dado que la mezcla de reacción es un gas ideal, se aplica la ecuación (15.25), y aquí toma la forma

$$\frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = K = 1 \qquad (A)$$

De acuerdo con la ecuación (15.5), se tiene

$$y_{CO} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2} \qquad y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_e}{2} \qquad y_{H_2} = \frac{\varepsilon_e}{2}$$

La sustitución de estos valores en la ecuación *(A)* da

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1-\varepsilon_e)^2} = 1 \qquad \text{o} \qquad \varepsilon_e = 0.5$$

Por consiguiente, la fracción del vapor de agua que reacciona es 0.5.

b) Como $\nu = 0$, el incremento en la presión no tiene efecto en la reacción de gas ideal y ε_e continúa siendo 0.5.

c) El N_2 no toma parte en la reacción, y sirve solamente como un diluyente. Se incrementa el número inicial de moles n_0 de 2 a 4, y las fracciones mol son todas reducidas por un factor de 2. Sin embargo, la ecuación *(A)* es inalterada y se reduce a la misma expresión, como antes. Por consiguiente, ε_e es de nuevo 0.5.

d) En este caso, las fracciones mol en el equilibrio son

$$y_{CO} = \frac{1-\varepsilon_e}{3} \qquad y_{H_2O} = \frac{2-\varepsilon_e}{3}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_e}{3} \qquad y_{H_2} = \frac{\varepsilon_e}{3}$$

y la ecuación (A) se convierte en

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1-\varepsilon_e)(2-\varepsilon_e)} = 1 \quad \text{o} \quad \varepsilon_e = 0.667$$

La fracción de vapor de agua que reacciona es, entonces, 0.667/2 = 0.333.

e) Aquí, las expresiones para y_{CO} y y_{H_2O} son intercambiadas, pero esto deja la misma ecuación de equilibrio que en ***d).*** Por consiguiente, $\varepsilon_e = 0.667$, y la fracción de vapor de agua que reacciona es 0.667.

f) En este caso, la ecuación (A) toma la forma

$$\frac{\varepsilon_e(1+\varepsilon_e)}{(1-\varepsilon_e)^2} = 1 \quad \text{o} \quad \varepsilon_e = 0.333$$

La fracción del vapor de agua que ha reaccionado es 0.333.

g) A 1 650 K, $10^4/T = 6.06$, y de la figura 15.2 se tiene $\ln K = -1.15$ y $K = 0.316$. Por consiguiente, la ecuación (A) se convierte en

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1-\varepsilon_e)^2} = 0.316 \quad \text{o} \quad \varepsilon_e = 0.36$$

Como la reacción es exotérmica, la conversión disminuye con el aumento en la temperatura.

Ejemplo 15.6 Estimar la conversión máxima de etileno a etanol por medio de la hidratación en fase de vapor a 250°C y 35 bars, para una relación inicial vapor de agua a etileno de 5.

SOLUCIÓN El cálculo de K para esta reacción se trata en el ejemplo 15.4. Para una temperatura de 250°C o 523.15 K, el cálculo da

$$K = 10.02 \times 10^{-3}$$

La expresión apropiada de equilibrio es la ecuación (15.23). Esta ecuación requiere la evaluación de los coeficientes de fugacidad de las especies que existen en la mezcla en equilibrio. Esto se puede lograr con la ecuación (10.69). Sin embargo, los cálculos comprenden iteración, porque los coeficientes de fugacidad son funciones de la composición. Para fines de ilustración, sólo se lleva a cabo la primera iteración, con base en la consideración de que la mezcla de reacción es una solución ideal. En

este caso, la ecuación (15.23) se reduce a la ecuación (15.24), la cual requiere los coeficientes de fugacidad de los gases *puros* de la mezcla de reacción, a las T y P del equilibrio. Dado que $\nu = \sum_i \nu_i = -1$, esta ecuación se convierte en

$$\frac{y_{EtOH}\phi_{EtOH}}{y_{C_2H_4}\phi_{C_2H_4}y_{H_2O}\phi_{H_2O}} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)(10.02 \times 10^{-3}) \qquad (A)$$

Los cálculos basados en la ecuación (10.64), en conjunción con las ecuaciones (3.50) y (3.51), proporcionan valores representados por

$$\text{PHIB(TR,PR,OMEGA)} \equiv \phi_i$$

Los resultados de estos cálculos se resumen en la tabla siguiente:

	T_c/K	P_c/bar	ω_i	T_{r_i}	P_{r_i}	B^0	B^1	ϕ_i
C_2H_4	282.3	50.40	0.087	1.853	0.694	-0.074	0.126	0.977
H_2O	647.1	220.55	0.345	0.808	0.159	-0.511	-0.281	0.887
EtOH	513.9	61.48	0.645	1.018	0.569	-0.327	-0.021	0.827

Los datos críticos y las ω_i son los dados en el apéndice B. La temperatura y presión en todos los casos son 523.15 K y 35 bar. La sustitución de valores para las ϕ_i y para (P/P°) en la ecuación *(A)* da

$$\frac{y_{EtOH}}{y_{C_2H_4}y_{H_2O}} = \frac{(0.977)(0.887)}{(0.827)}(35)(10.02 \times 10^{-3}) = 0.367 \qquad (B)$$

Mediante la ecuación (15.5),

$$y_{C_2H_4} = \frac{1-\varepsilon_e}{6-\varepsilon_e} \qquad y_{H_2O} = \frac{5-\varepsilon_e}{6-\varepsilon_e} \qquad y_{EtOH} = \frac{\varepsilon_e}{6-\varepsilon_e}$$

Al sustituir éstas en la ecuación *(B), se* tiene

$$\frac{\varepsilon_e(6-\varepsilon_e)}{(5-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_e)} = 0.367$$

Esto se reduce a

$$\varepsilon_e^2 - 6.000\varepsilon_e + 1.342 = 0$$

Al resolver esta ecuación cuadrática se tiene

$$\varepsilon_e = 0.233$$

para la raíz menor. Dado que la raíz mayor es más grande que la unidad, no representa un resultado físicamente posible. La máxima conversión de etileno a etanol bajo las condiciones establecidas es, por consiguiente, 23.3 por ciento.

En esta reacción, si se aumenta la temperatura, disminuye ***K*** y, por tanto, la conversión. Al incrementar la presión se aumenta la conversión. Las consideraciones de equilibrio sugieren, por consiguiente, que la presión de operación debe ser tan elevada como sea posible (limitada por la condensación), y la temperatura tan baja como se pueda. No obstante, aun con el mejor catalizador conocido, la temperatura mínima para una velocidad de reacción razonable es aproximadamente 150°C. Este es un caso en que ambos, el equilibrio y la velocidad de reacción, influyen en la comercialización del proceso de una reacción

La conversión en el equilibrio es una función de la temperatura, la presión y la relación vapor a etileno en la alimentación. Los efectos de las tres variables se muestran en la figura 15.4. Las curvas en esta figura provienen de cálculos como los ilustrados en este ejemplo, excepto que se utilizó una relación menos precisa para ***K*** como una función de ***T***.

Ejemplo 15.7 En un laboratorio de investigación, el acetileno se hidrogena catalíticamente a etileno, a 1 120°C y 1 bar. Si se alimenta una mezcla equimolar de acetileno e hidrógeno, **¿cuál** es la composición de la corriente del producto en el equilibrio?

SOLUCIÓN La reacción requerida se obtiene por adición de las dos reacciones de formación, escritas como sigue:

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 \quad (1)$$

$$2C + 2H_2 \rightarrow C_2H_4 \quad (2)$$

La suma de las reacciones (1) y (2) es la reacción de hidrogenación

$$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$$

También

AG” = ΔG_1° + AG,”

Por medio de la ecuación (15.14),

$$-RT \ln K = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$$

o bien

$$K = K_1 K_2$$

Los datos para ambas reacciones (1) y (2) se dan en la figura 15.2. Para 1 120°C [1 393 ***K***], $10^4/T$ = 7.18; en la gráfica se leen los valores siguientes:

$$\ln K_1 = 12.9 \qquad K_1 = 4.0 \times 10^5$$

$$\ln K_2 = -12.9 \qquad K_2 = 2.5 \times 10^{-6}$$

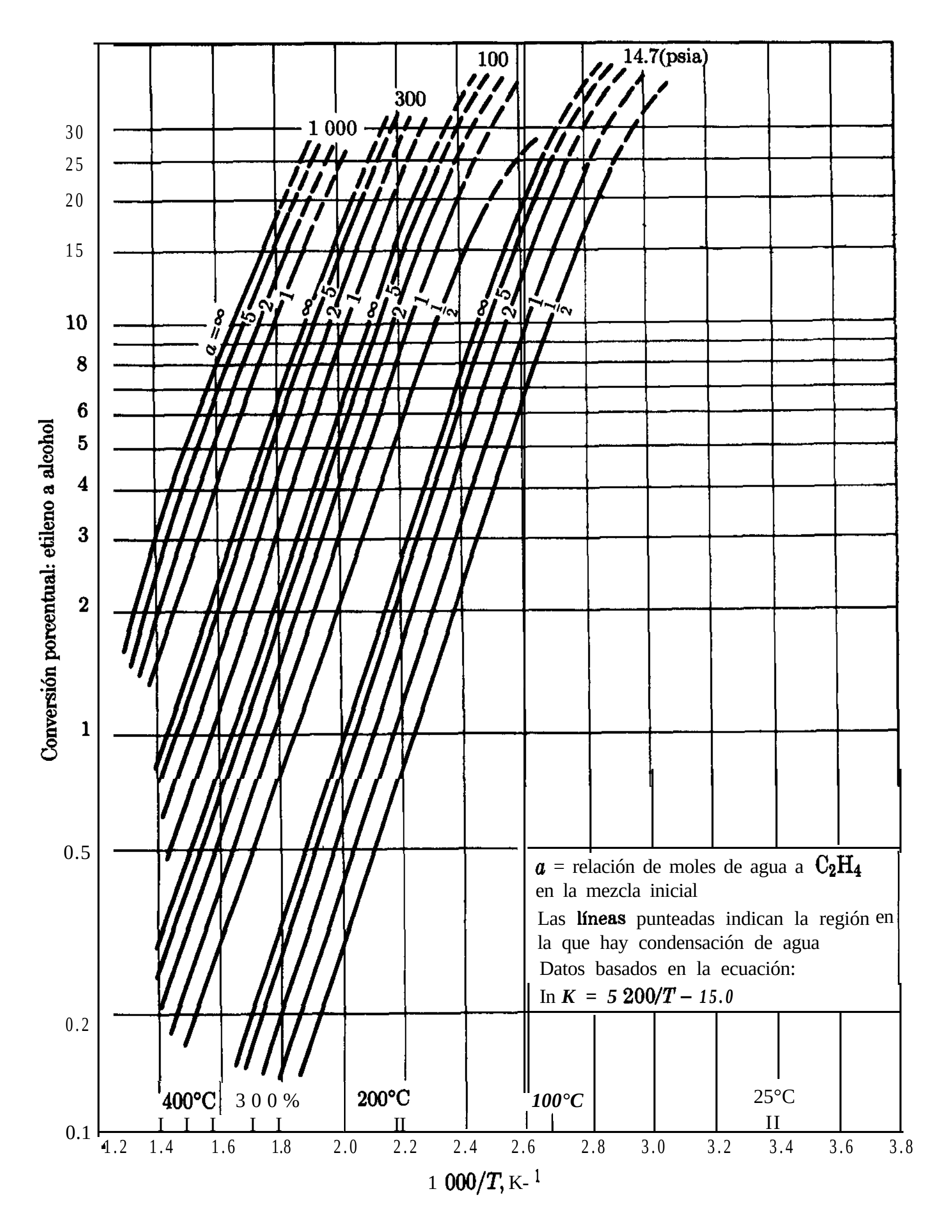


Figura 15.4: Conversión en el equilibrio de etileno en alcohol etílico en la fase de vapor.

Por consiguiente,

$$K = K_1 K_2 = 1.0$$

A esta temperatura elevada y para una presión de 1 bar, con seguridad podemos considerar que actúan como gases ideales. La aplicación de la ecuación (15.25) lleva a la expresión

$$\frac{y_{C_2H_4}}{y_{H_2} y_{C_2H_2}} = 1$$

Sobre la base inicial de 1 mol para cada reactivo, la ecuación (15.5) da

$$y_{H_2} = y_{C_2H_2} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2 - \varepsilon_e} \qquad \text{Y} \qquad y_{C_2H_4} = \frac{\varepsilon_e}{2 - \varepsilon_e}$$

Por consiguiente,

$$\frac{\varepsilon_e(2 - \varepsilon_e)}{(1 - \varepsilon_e)^2} = 1$$

La raíz menor de esta expresión cuadrática (la mayor es > 1) es

$$\varepsilon_e = 0.293$$

La composición en equilibrio del producto gaseoso es, entonces,

$$y_{H_2} = y_{C_2H_2} = \frac{1 - 0.293}{2 - 0.293} = 0.414$$

$$y_{C_2H_4} = \frac{0.293}{2 - 0.293} = 0.172$$

Ejemplo 15.8 El ácido acético se esterifica en la fase líquida con etanol, a 100°C y presión atmosférica, para producir acetato de etilo y agua, de acuerdo con la reacción

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightarrow CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

Si inicialmente hay 1 mol de ácido acético y 1 mol de etanol, estime la fracción mol de acetato de etilo en la mezcla de reacción en el equilibrio.

SOLUCIÓN Los datos para AH”,, y $\Delta G^\circ_{f_{298}}$ se dan para el ácido acético líquido, etanol y agua en la tabla C.4. Para el acetato de etilo líquido, los valores correspondientes son

$$\Delta H^\circ_{f_{298}} = 463\ 250 \text{ J} \qquad \text{y} \qquad \Delta G^\circ_{f_{298}} = -318\ 280 \text{ J}$$

Los valores de ΔH°_{298} y AG& para la reacción son, por consiguiente,

$$\Delta H^\circ_{298} = -463\ 250 - 285\ 830 + 484\ 500 + 277\ 690 = 13\ 110 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -318\ 280 - 237\ 130 + 389\ 900 + 174\ 780 = 9\ 270 \text{ J}$$

Mediante la ecuación (15.14),

$$\ln K_{298} = \frac{-\Delta G^\circ_{298}}{RT} = \frac{-9270}{(8.314)(298.15)} = -3.740$$

$$K_{298} = 0.0238$$

Para el cambio pequeño de temperatura, de 298.15 a 373.15 K, la ecuación (15.17) es adecuada para la estimación de *K. Así,*

$$\ln \frac{K_{373}}{K_{298}} = \frac{-\Delta H^\circ_{298}}{R}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15}\right)$$

o bien

$$\ln \frac{K_{373}}{0.0238} = \frac{-13\,110}{8.314}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15}\right) = 1.0630$$

$$K_{373} = (0.0238)(2.895) = \mathbf{0.0689}$$

Para la reacción dada, la ecuación (15.15), con x en lugar de y, produce

$$x_{\text{AcH}} = x_{\text{EtOH}} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2}$$

$$x_{\text{EtAc}} = x_{H_2O} = \frac{\varepsilon_e}{2}$$

Dado que la presión es baja, se puede aplicar la ecuación (15.29). En ausencia de datos para los coeficientes de actividad en este complejo sistema, se supone que las especies que reaccionan forman una solución ideal. En este caso, se emplea la ecuación (15.30), la que da

$$K = \frac{x_{\text{EtAc}} x_{H_2O}}{x_{\text{AcH}} x_{\text{EtOH}}}$$

Así,

$$0.0689 = \left(\frac{\varepsilon_e}{1 - \varepsilon_e}\right)^2$$

de la cual

$$\varepsilon_e = 0.208$$

Y

$$x_{EtAc} = 0.208/2 = 0.104$$

Este resultado no concuerda bien con la experimentación. Cuando se lleva a cabo la reacción en el laboratorio, se encuentra que la fracción mol del acetato de etilo en equilibrio es aproximadamente 0.33. La consideración de una solución ideal aquí está fuera de la realidad.

Ejemplo 15.9 La oxidación en fase gaseosa de SO_2 a SO_3 se efectúa a una presión de 1 bar con 20 % de aire en exceso en un reactor adiabático. Se supone que los reactivos entran a 25°C y que a la salida se obtiene el equilibrio; determine la composición y la temperatura de la corriente del producto que sale del reactor.

SOLUCIÓN La reacción es

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

para la cual

$$\Delta H^\circ_{298} = -98\,890 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -70\,866 \text{ J mol}^{-1}$$

Sobre la base de 1 mol de SO_2 que entra al reactor,

Moles de O_2 que entran $= (0.5)(1.2) = 0.6$
Moles de N_2 que entran $= (0.6)(79/21) = 2.257$

La cantidad de cada especie en la corriente de productos se encuentra al aplicar la ecuación (15.4):

Moles de $SO_2 = 1 - \varepsilon_e$
Moles de $O_2 = 0.6 - 0.5\varepsilon_e$
Moles de $SO_3 = \varepsilon_e$
Moles de $N_2 = 2.257$

lbtal de moles $= 3.857 - 0.5\varepsilon_e$

Se deben escribir dos ecuaciones si se quiere resolver tanto para ε_e como para la temperatura. Estas ecuaciones son un balance de energía y una ecuación de equilibrio. Para el balance de energía, se procede como en el ejemplo 4.7:

$$\Delta H^\circ_{298}\,\varepsilon_e + \Delta H^\circ_P = \Delta H = 0 \qquad (A)$$

en donde todas las entalpías son sobre la base de 1 mol de SO_2 que entra al reactor. El cambio de entalpía de los productos al ser calentados de 298.15 K a T está dado por

$$\text{AH;} = \langle C_P^\circ \rangle_H (T - 298.15) \qquad (B)$$

en donde $\langle C_P^\circ \rangle_H$ está definida como la capacidad calorífica *total* de la corriente de productos:

$$\langle C_P^\circ \rangle_H \equiv \sum_i n_i \langle C_{P_i}^\circ \rangle_H$$

Los datos de la tabla C.l proporcionan valores de $\langle C_{P_i}^\circ \rangle_H / R$;

SO_2: MCPH(298.15,T;5.699,0.801 E-3,0.0,-1 .015E+5)
O_2: MCPH(29.15,T;3.639,0.506E–3,0.0,–0.227E+5)
SO_3: MCPH(298.15,T;8.060,1.056E–3,0.0,–2.028E+5)
N_2: MCPH(298.15,T;3.280,0.593E–3,0.0,0.040E+5)

Las ecuaciones (A) y (B) se combinan para tener

$$\Delta H_{298}^\circ \varepsilon_e + \langle C_P^\circ \rangle_H (T - 298.15) = 0$$

La resolución para T da

$$T = \frac{-\Delta H_{298}^\circ \varepsilon_e}{\langle C_P^\circ \rangle_H} + 298\ 15 \qquad (C)$$

A las condiciones de temperatura y presión del estado de equilibrio, la consideración de gases ideales está totalmente justificada, y la constante de equilibrio está dada, por consiguiente, mediante la ecuación (15.25), la cual se convierte aquí en

$$K = \left(\frac{\varepsilon_e}{1 - \varepsilon_e} \right) \left(\frac{3.857 - 0.5\varepsilon_e}{0.6 - 0.5\varepsilon_e} \right)^{0.5} \qquad (D)$$

Dado que $-\ln K = \Delta G^\circ / RT$, la ecuación (15.20) se puede escribir

$$-\ln K = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

La sustitución de valores numéricos da

$$\ln K = -11.3054 + \frac{11\,894.4}{T} + \text{IDCPS} - \frac{1}{T} \bullet \text{IDCPH} \qquad (E)$$

en donde

$$IDCPS \equiv IDCPS(298.15,T;0.5415,0.002E{-}3,0.0,{-}0.8995E{+}5)$$

$$IDCPH \equiv IDCPH(298.15,T;0.5415,0.002E{-}3,0.0,{-}0.8995E{+}5)$$

Estas expresiones para los valores calculados de las integrales muestran parámetros ΔA, AB, ΔC y AD evaluados a partir de los datos de la tabla C. 1.

Un esquema iterativo para la resolución de estas ecuaciones para ε_e y T, el cual converge bastante rápidamente se da de la siguiente manera:

1. Asuma un valor inicial para T.
2. Evalúe IDCPH e IDCPS a este valor de T.
3. Resuelva la ecuación (E) para K y la ecuación (D) para ε_e, probablemente mediante ensayo.
4. Evalúe $\langle C_P^\circ \rangle_H$ y resuelva la ecuación (C) para T.
5. Encuentre un nuevo valor de T como la media aritmética del valor recién calculado y el valor inicial; regrese al paso 2.

Este esquema converge en los valores ε_e = 0.77 y T = 855.7 K. Para la corriente de productos,

$$y_{SO_2} = \frac{1 - 0.77}{3.857 - (0.5)(0.77)} = \frac{0.23}{3.472} = 0.0662$$

$$y_{O_2} = \frac{0.6 - (0.5)(0.77)}{3.472} = \frac{0.215}{3.472} = 0.0619$$

$$y_{SO_3} = \frac{0.77}{3.472} = 0.2218$$

$$y_{N_2} = \frac{2.257}{3.472} = 0.6501$$

Reacciones en sistemas heterogéneos

Cuando ambas fases, la líquida y la gaseosa, están presentes en una mezcla en equilibrio de especies en reacción, esto es, la ecuación (10.44), un criterio de equilibrio vapor/líquido, se debe satisfacer junto con la ecuación del equilibrio de la reacción química. Hay un amplio panorama de elección del método a ser utilizado para tales casos. Por ejemplo, considere una reacción del gas A y agua B para formar una solución acuosa C. Se puede considerar que la reacción ocurre totalmente en la fase gaseosa con transferencia simultánea de materia entre las fases para mantener el equilibrio de las mismas. En este caso, la constante de equilibrio se evalúa a partir de los datos de AG" basados en los estados estándar para las especies como gases, es decir, los estados de gas ideal a 1 bar y a la temperatura de

la reacción. Por otro lado, se puede considerar que la reacción se efectúa en la fase líquida, en cuyo caso AG" se basa en los estados estándar para las especies como líquidos. Alternativamente, la reacción se puede escribir

$$A(g) + B(l) \rightarrow C(aq)$$

en cuyo caso el valor de AG" es para los estados estándar de la mezcla: C es un soluto en una solución acuosa ideal 1 molal, B es un líquido puro a 1 bar y A es un gas ideal puro a 1 bar. Para esta selección de estados estándar, la constante de equilibrio, como se da mediante la ecuación (15.13), se convierte en

$$K = \frac{\hat{a}_C}{\hat{a}_B \hat{a}_A} = \frac{m_C}{(\gamma_B x_B)(\hat{f}_A/P^\circ)}$$

El último término surge de la ecuación (15.32) aplicada a la especie C, la ecuación (15.27) aplicada a B, con $f_B/f_B^\circ = 1$, y el hecho de que $\hat{a}_A = \hat{f}_A/P^\circ$ para la especie A en la fase gaseosa. Dado que K depende de los estados estándar, este valor de K no es el mismo que el obtenido cuando el estado estándar para cada especie se escoge como el estado de gas ideal a 1 bar. No obstante, todos los métodos conducen teóricamente a la misma composición del equilibrio, a condición de que sea válida la aplicación de la ley de Henry a la especie C en solución. En la práctica, una particular selección de los estados estándar puede simplificar los cálculos o dar resultados más exactos, debido a que usa mejor los datos disponibles. La naturaleza de los cálculos requeridos para las reacciones heterogéneas se ilustra en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 15.10 Estime las composiciones de las fases de vapor líquida cuando el etileno reacciona con agua para formar etanol a 200°C y 34.5 bar, condiciones que aseguran la presencia de ambas fases, la líquida y la de vapor. El recipiente de reacción se mantiene a 34.5 bar debido a la conexión a una fuente de etileno a esta presión. Asuma que no ocurren otras reacciones.

SOLUCIÓN De acuerdo con la regla de las fases (véase la sección 15.8), el sistema tiene dos grados de libertad. Las especificaciones de ambas, la temperatura y la presión, no deja otros grados de libertad y fija el estado intensivo del sistema, independientemente de las cantidades iniciales de reactivos. Por lo tanto, las ecuaciones de balance de materia no entran en la resolución de este problema, y se puede no hacer uso de las ecuaciones que relacionan las composiciones con la coordenada de reacción. En su lugar, se deben emplear las relaciones del equilibrio de fases para dar un número suficiente de ecuaciones que permitan la resolución para las composiciones que se desconocen.

El método más conveniente para este problema es el que considera que la reacción química se efectúa en la fase de vapor. Así,

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

y los estados estándar son aquellos de los gases ideales puros a 1 bar. Para estos estados estándar, la expresión de equilibrio es la ecuación (15.22), la cual en este caso es

$$K = \frac{\hat{f}_{EtOH}}{\hat{f}_{C_2H_4}\hat{f}_{H_2O}} P^\circ \qquad (A)$$

en donde la presión de estado estándar P° es 1 bar (expresada en unidades apropiadas). Una expresión general para ln K, como una función de T, es provista por los resultados del ejemplo 15.4. Para 200°C [473.15 K], esta ecuación da

$$\ln K = -3.473 \qquad K = 0.0310$$

Ahora la tarea es incorporar las ecuaciones de equilibrio de fases,

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

en la ecuación (A) y relacionar las fugacidades con las composiciones en una forma tal que las ecuaciones se puedan resolver fácilmente. La ecuación (A) se puede escribir

$$K = \frac{\hat{f}^v_{EtOH}}{\hat{f}^v_{C_2H_4}\hat{f}^v_{H_2O}} P^\circ = \frac{\hat{f}^l_{EtOH}}{\hat{f}^v_{C_2H_4}\hat{f}^l_{H_2O}} P^\circ \qquad (B)$$

Las fugacidades de la fase líquida están relacionadas con los coeficientes de actividad por medio de la ecuación (10.89):

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^l \qquad (C)$$

y la fugacidad de la fase de vapor se relaciona con el coeficiente de fugacidad mediante la ecuación (10.47):

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \qquad (D)$$

La eliminación de las fugacidades en la ecuación (B), mediante las ecuaciones (C) y (D), da

$$K = \frac{x_{EtOH}\gamma_{EtOH} f^l_{EtOH} P^\circ}{(y_{C_2H_4}\hat{\phi}_{C_2H_4} P)(x_{H_2O}\gamma_{H_2O} f^l_{H_2O})} \qquad (E)$$

La fugacidad f_i^l es para el líquido i puro a la temperatura y presión del sistema. Sin embargo, la presión tiene poco efecto sobre la fugacidad de un líquido y con una buena aproximación podemos escribir

$$f_i^l = f_i^{sat}$$

y, por consiguiente, mediante las ecuaciones (10.38) y (10.39)

$$f_i^l = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \qquad (F)$$

En esta ecuación, ϕ_i^{sat} es el coeficiente de fugacidad de i puro saturado (sea líquido o vapor) evaluado a la temperatura del sistema y a P_i^{sat}, la presión de vapor de la especie i pura. La consideración de que la fase vapor es una solución ideal permite la sustitución de $\hat{\phi}_{C_2H_4}$ por $\phi_{C_2H_4}$, donde $\phi_{C_2H_4}$ es el coeficiente de fugacidad del etileno puro a la T y P del sistema. Con esta sustitución y la de la ecuación (F), la ecuación (E) se convierte en

$$K = \frac{x_{EtOH}\gamma_{EtOH}\phi_{EtOH}^{sat}P_{EtOH}^{sat}P^{\circ}}{(y_{C_2H_4}\phi_{C_2H_4}P)(x_{H_2O}\gamma_{H_2O}\phi_{H_2O}^{sat}P_{H_2O}^{sat})} \qquad (G)$$

en donde la presión del estado estándar P° es 1 bar, expresada en las unidades usadas para la presión.

Ademas de la ecuación (G), se pueden escribir las expresiones siguientes. Como $\sum_i y_i = 1$,

$$y_{C_2H_4} = 1 - y_{EtOH} - y_{H_2O} \qquad (H)$$

Se puede eliminar y_{EtOH} y y_{H_2O} en esta ecuación en favor de x_{EtOH} y x_{H_2O} por medio de la relación de equilibrio vaporllíquido:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

Al combinar ésta con las ecuaciones (C), (D) y (F), se obtiene

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat}}{\phi_i P} \qquad (I)$$

en donde ϕ_i remplaza a $\hat{\phi}_i$ porque se considera que la fase de vapor es una solución ideal. Las ecuaciones (H) *e* (I) dan

$$y_{C_2H_4} = 1 - \frac{x_{EtOH}\gamma_{EtOH}\phi_{EtOH}^{sat}P_{EtOH}^{sat}}{\phi_{EtOH}P} - \frac{x_{H_2O}\gamma_{H_2O}\phi_{H_2O}^{sat}P_{H_2O}^{sat}}{\phi_{H_2O}P} \qquad (J)$$

Dado que el etileno es mucho más volátil que el etanol o el agua, se supone que $x_{C_2H_4} = 0$. Entonces,

$$x_{H_2O} = 1 - x_{EtOH} \qquad (K)$$

Las ecuaciones (G), *(J)* y *(K)* forman la base para la resolución del problema. Las tres variables primarias en estas ecuaciones son x_{H_2O}, x_{EtOH} y $y_{C_2H_4}$, y todas las otras magnitudes se dan o se determinan a partir de las correlaciones de los datos. Los valores de P_i^{sat} son

$$P^{sat}_{H_2O} = 15.55 \qquad P^{sat}_{EtOH} = 30.22 \text{ bar}$$

Las cantidades ϕ_i^{sat} y ϕ_i se encuentran a partir de la correlación generalizada representada por la ecuación (10.64), con B^0 y B^1 dadas por las ecuaciones (3.50) y (3.51). Los resultados calculados se representan por PHIB(TR,PR,OMEGA). Con T = 473.15 K, P = 34.5 bar y los datos críticos y las ω del apéndice B, los cálculos proporcionan los valores siguientes:

	T_c/K	P_c/bar	ω_i	T_{r_i}	P_{r_i}	$P^{sat}_{r_i}$	B^0	B^1	ϕ_i	ϕ_i^{sat}
EtOH	513.9	61.48	0.645	0.921	0.561	0.492	-0.399	-0.104	0.753	0.780
H_2O	647.1	220.55	0.345	0.731	0.156	0.071	-0.613	-0.502	0.846	0.926
C_2H_4	282.3	50.40	0.087	1.676	0.685	. . .	-0.102	0.119	0.963	. . .

La sustitución de todos los valores, determinados hasta ahora en las ecuaciones (G), (J) y (K), reduce estas tras ecuaciones en las siguientes:

$$K = \frac{0.0493 x_{EtOH}\gamma_{EtOH}}{y_{C_2H_4} x_{H_2O}\gamma_{H_2O}} \tag{L}$$

$$y_{C_2H_4} = 1 - 0.907 x_{EtOH}\gamma_{EtOH} - 0.493 x_{H_2O}\gamma_{H_2O} \tag{M}$$

$$x_{H_2O} = 1 - x_{EtOH} \tag{K}$$

Las únicas propiedades termodinámicas no determinadas son γ_{H_2O} y γ_{EtOH}. Debido al comportamiento altamente no ideal de una solución líquida de etanol y agua, las propiedades se deben determinar a partir de datos experimentales. Los datos requeridos, encontrados a partir de mediciones del EVL, han sido reportados por Otsuki y Williams.[7] A partir de sus resultados para el sistema etanol/agua se pueden estimar los valores de γ_{H_2O} y γ_{EtOH} a 200°C. (La presión tiene poco efecto sobre los coeficientes de actividad de los líquidos.)

A continuación se da un procedimiento para la resolución de las tres ecuaciones antes mencionadas.

1. Suponga un valor para x_{EtOH} y calcule x_{H_2O} por medio de la ecuación (*K*).
2. Determine γ_{H_2O} y γ_{EtOH} a partir de los datos de la referencia citada.
3. Calcule $y_{C_2H_4}$ mediante la ecuación *(M).*
4. Calcule K por medio de la ecuación *(L)* y compare con el valor de 0.0310 determinado a partir de los datos de reacción estándar.
5. Si los dos valores concuerdan, el valor asumido de x_{EtOH} está correcto. Si no concuerdan, asuma un nuevo valor de x_{EtOH} y repita el procedimiento.

[7]H. Otsuki y F! C. Wdliams, *Chem. Engr. Progr. Symp. Series no.* 6, vol. 49, pp. 55-67, 1953.

Si se toma $x_{EtOH} = 0.66$, entonces por la ecuación (K), $x_{H_2O} = 0.94$, ya partir de la referencia citada,

$$\gamma_{EtOH} = 3.34 \qquad \text{y} \qquad \gamma_{H_2O} = 1.00$$

Por medio de la ecuación (M),

$$y_{C_2H_4} = 1 - (0.907)(3.34)(0.06) - (0.493)(1.00)(0.94) = 0.355$$

El valor de K dado por la ecuación (L) es, entonces,

$$K = \frac{(0.0493)(0.06)(3.34)}{(0.355)(0.94)(1.00)} = 0.0296$$

Este resultado concuerda tan bien con el valor (0.0310) encontrado a partir de los datos de reacción estándar que se pueden tomar $x_{EtOH} = 0.06$ y $x_{H_2O} = 0.94$ como composiciones de la fase líquida. Las composiciones restantes de la fase de vapor ($y_{C_2H_4}$ ya ha sido determinado como 0.356) se encuentran por medio de la resolución de la ecuación (I) para y_{H_2O} o y_{EtOH}. Todos los resultados se resumen en la tabla siguiente:

	x_i	y_i
EtOH	0.060	0.180
H_2O	0.940	0.464
C_2H_4	0.000	0.356
	$\Sigma_i x_i = 1.000$	$\Sigma_i y_i = 1.000$

Estos resultados son probablemente estimaciones razonables de los valores reales, siempre que no tengan lugar otras reacciones.

15.8 Regla de las fases y teorema de Duhem para los sistemas reactivos

La regla de las fases (aplicable a las propiedades intensivas), como se explica en las secciones 2.8 y 12.2, para los sistemas que no reaccionan de π fases y N especies químicas es

$$F = 2 - \pi + N$$

Se debe modificar para aplicación a sistemas en los cuales ocurren las reacciones químicas. Las variables de la regla de las fases son inalteradas: temperatura, presión y $N - 1$ fracciones mol en cada fase. El número total de estas variables es $2 + (N - 1)(\pi)$. Las mismas ecuaciones de equilibrio de fases se aplican como antes y ascienden a $(\pi - 1)(N)$. No obstante, la ecuación (15.8) proporciona una. relación adicional para cada reacción independiente que se debe satisfacer en el equilibrio.

Dado que las μ_i son funciones de la temperatura, la presión y las composiciones de fase, la ecuación (15.8) representa una relación que conecta las variables de la regla de las fases. Si hayr reacciones químicas independientes en equilibrio dentro del sistema, entonces hay un total de $(\pi - 1)(N) + r$ ecuaciones independientes que relacionan las variables de la regla de las fases. Si se toma la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones, se obtiene

$$F = [2 + (N-1)(\pi)] - [(\pi - 1)(N) + r]$$

o bien

$$\boxed{F = 2 - \pi + N - r} \qquad (15.33)$$

Ésta es la regla de las fases para los sistemas que reaccionan.

El único problema que resta para la aplicación es determinar el número de reacciones químicas independientes. Esto se puede hacer sistemáticamente como sigue.

1. Escriba las ecuaciones químicas para la formación, a partir de los *elementos constituyentes*, de cada compuesto químico considerado como existente en el sistema.

2. Combine estas ecuaciones para eliminar de ellas todos los elementos no considerados existentes como *elementos* en el sistema. Un procedimiento sistemático es seleccionar una ecuación y combinarla con cada una de las otras del conjunto para eliminar un elemento particular. Entonces, el proceso es repetido para eliminar otro elemento a partir del nuevo conjunto de ecuaciones. Esto se hace para cada elemento eliminado [véase el ejemplo 15.11*d*)], y usualmente reduce el conjunto en una ecuación para cada elemento eliminado. No obstante, puede ocurrir la eliminación simultánea de dos o más elementos.

El conjunto de r ecuaciones resultante de este procedimiento de reducción es un conjunto completo de reacciones independientes para las N especies consideradas existentes en el sistema. No obstante, es posible más de un conjunto, dependiendo de cómo se efectúa el procedimiento de reducción, pero todos los conjuntos ascienden a r y son equivalentes. El procedimiento de reducción también asegura la relación siguiente:

$r \geq$ número de compuestos existentes en el sistema
$-$ número de elementos constituyentes no existentes *como elementos*

Las ecuaciones del equilibrio de fases y del equilibrio de reacción química son las únicas consideradas en el tratamiento anterior como una interrelación de las variables de la regla de las fases. No obstante, en ciertas situaciones, se pueden colocar *restricciones especiales* en el sistema que permiten ecuaciones adicionales,

las cuales pueden ser escritas además de las consideradas en el desarrollo de la ecuación (15.33). Si el número de ecuaciones que resulta de las restricciones especiales es s, entonces la ecuación (15.33) se debe modificar para tomar en cuenta estas s ecuaciones adicionales. La forma aún más general de la regla de las fases que resulta de esto es

$$\boxed{F = 2 - \pi + N - r - s} \tag{15.34}$$

El ejemplo 15.11 muestra cómo se pueden aplicar las ecuaciones (15.33) y (15.34) a sistemas específicos.

Ejemplo 15.11 Determine el número de grados de libertad F para cada uno de los sistemas siguientes.

a) Un sistema de dos especies miscibles que no reaccionan, las cuales existen como un azeótropo en equilibrio vapor/líquido.

b) Un sistema preparado por la descomposición parcial de $CaCO_3$ en un espacio evacuado.

c) Un sistema preparado por la descomposición parcial del NH_4Cl en un espacio evacuado.

d) Un sistema que consiste en los gases CO, CO_2, Hz, H_2O y CH_4 en equilibrio químico.

SOLUCIÓN *a*) El sistema consiste en dos especies que no reaccionan en dos fases. Si no hubiera azeótropos, se puede aplicar la ecuación (15.33):

$$F = 2 - \pi + N - r = 2 - 2 + 2 - 0 = 2$$

Éste es el resultado usual para EVL binario. No obstante, se impone una restricción especial sobre el sistema; es un azeótropo. Esto proporciona una ecuación, $x_1 = y_1$, no considerada en el desarrollo de la ecuación (15.33). Así, se aplica la ecuación (15.34) con $s = 1$. El resultado es que $F = 1$. Si el sistema debe ser un azeótropo, entonces se puede especificar justamente una variable de la regla de las fases —T, P o x_1 (= y_1)— en forma arbitraria.

6) Aquí hay una reacción química individual:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

y r = 1. Existen tres especies químicas y tres fases —$CaCO_3$ sólido, Ca0 sólido y CO_2 gaseoso-. Se podría pensar que se ha impuesto una restricción especial debido al requerimiento de que el sistema debe ser preparado en una forma especial -por descomposición del $CaCO_3$—. Este no es el caso, porque no se puede escribir una ecuación que conecte las variables de la regla de las fases como un resultado de este requerimiento. Por consiguiente,

$$F = 2 - \pi + N - r - s = 2 - 3 + 3 - 1 - 0 = 1$$

y sólo hay un grado de libertad. Ésta es la razón por la que el $CaCO_3$ ejerce una presión **de** descomposición **fija a la *T* dada.**

c) Aquí, la reacción química es

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

En este caso existen tres especies, pero sólo dos fases: el NH_4Cl sólido y una mezcla gaseosa de NH_3 y HCl. Además, existe una restricción especial, debido a que el requerimiento de que el sistema sea formado por la descomposición del NH_4Cl significa que la fase gaseosa es equimolar en NH_3 y HCl. Así, se puede escribir una ecuación especial $y_{NH_3} = y_{HCl}$ (= 0.5), conectando las variables de la regla de las fases. La aplicación de la ecuación (15.34) produce

$$F = 2 - \pi + N - r - s = 2 - 2 + 3 - 1 - 1 = 1$$

y el sistema tiene sólo un grado de libertad. Este resultado es el mismo que para la parte *b*), y es cuestión de experiencia que el NH_4Cl tiene una presión de descomposición fija a una temperatura dada. Se llega a esta conclusión en forma muy diferente en los dos casos.

d) Este sistema contiene cinco especies, todas ellas en una sola fase. No hay restricciones especiales. Solamente r queda por determinar. Las reacciones de formación para los compuestos existentes son

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \qquad (A)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (B)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad (C)$$

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \qquad (D)$$

La eliminación sistemática de C y O_2, los elementos que no existen en el sistema, lleva a dos ecuaciones. Se obtiene dicho par de ecuaciones en la forma siguiente. Si eliminamos C de este conjunto de ecuaciones combinando la ecuación ***(B),*** primero con la ecuación ***(A)*** y después con la ecuación ***(D).*** Las dos reacciones que resultan son

De (B) y (A): $$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (E)$$

De (B) y (D): $$CH_4 + O_2 \rightarrow 2H_2 + CO_2 \qquad (F)$$

Las ecuaciones (C), (E) y (P) son el nuevo conjunto y ahora se elimina O_2 al combinar la ecuación (C), primero con la ecuación ***(E)*** y después con la ecuación (P). Esto da

A partir de (C) y de ***(E):*** $$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad (G)$$

A partir de (C) y de (P): $$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad (H)$$

Las ecuaciones (G) y ***(H)*** ahora son un conjunto independiente que indica que $r = 2$. El uso de diferentes procedimientos de eliminación produce otros pares de ecuaciones, pero siempre dos ecuaciones únicamente.

La aplicación de la ecuación (15.34) produce

$$F = 2 - \pi + N - r - s = 2 - 1 + 5 - 2 - 0 = 4$$

Este resultado significa que hay libertad para especificar cuatro variables de la regla de las fases, por ejemplo, *T*, *P* y dos fracciones mol, en una mezcla en equilibrio para estas cinco especies químicas, siempre que no se establezca arbitrariamente ningún otro parámetro. En otras palabras, no puede haber otras restricciones, como por ejemplo la especificación de que el sistema deba ser preparado a partir de cantidades dadas de CH_4 y H_2O. Esto impone restricciones especiales por medio de balances de materia que reducen los grados de libertad a dos. (El teorema de Duhem; véanse los párrafos siguientes.)

El teorema de Duhem establece que, para cualquier sistema cerrado formado inicialmente a partir de masas dadas de especies químicas particulares, el equilibrio químico ***es determinado completamente*** (propiedades extensivas así como intensivas) mediante la especificación de dos variables independientes. Este teorema se desarrolló en la sección 12.2 para los sistemas que no reaccionan. Se demostró que la diferencia entre el número de variables independientes que determinan por completo el estado del sistema y el número de ecuaciones independientes que se pueden escribir conectando estas variables es

$$[2 + (N-1)(\pi) + \pi] - [(\pi - 1)(N) + N] = 2$$

Si se efectúan reacciones químicas, debemos introducir una nueva variable, esto es, la coordenada de reacción ε_j para cada reacción independiente, a fin de formular las ecuaciones de balance de material. Ademas, se puede escribir una nueva relación de equilibrio [ecuación (15. 8)] para cada reacción independiente. Por lo tanto, cuando el equilibrio de una reacción química se sobrepone sobre el equilibrio de fases, aparecen r nuevas variables y se pueden escribir r nuevas ecuaciones. La diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones, por consiguiente, es inalterado y se mantiene el teorema de Duhem como se estableció con anterioridad para los sistemas que reaccionan y para los que no lo hacen.

La mayor parte de los problemas de equilibrio de las reacciones químicas se deben a la posibilidad de que el teorema de Duhem los haga determinados. El problema usual es encontrar la composición de un sistema que alcanza el equilibrio a partir de un estado inicial de ***cantidades fijas de especies que reaccionan*** cuando se especifican las ***dos*** variables ***T* y *P*.**

15.9 Equilibrio en reacciones múltiples

Cuando el estado de equilibrio en un sistema de reacción depende de dos o más reacciones químicas independientes, la composición en el equilibrio se puede encontrar por una extensión directa de los métodos desarrollados para reacciones sencillas. Primero se determina un conjunto de reacciones independientes, como se explicó en la sección 15.8. Con cada reacción independiente hay asociada una coor-

denada de reacción, de acuerdo con el tratamiento de la sección 15.1. Además, se evalúa una constante de equilibrio separada para cada reacción y la ecuación (15.13) se convierte en

$$K_j = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_{i,j}} \tag{15.35}$$

en donde j es el índice de reacción. Para una reacción en fase gaseosa, la ecuación (15.35) toma la forma

$$K_j = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^\circ}\right)^{\nu_{i,j}} \tag{15.36}$$

Si la mezcla en equilibrio es un gas ideal, se puede escribir

$$\prod_i (y_i)^{\nu_{i,j}} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu_j} K_j \tag{15.37}$$

Para r reacciones independientes existen r ecuaciones separadas de esta clase, y las y_i se pueden eliminar mediante la ecuación (15.7) en favor de las r coordenadas de reacción ε_j. Entonces se resuelve el conjunto de ecuaciones simultáneamente para las r coordenadas de reacción, como se ilustra en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 15.12 Un lecho de carbón (considere que es carbono puro) en un gasificador de coque es alimentado con vapor de agua y aire, y produce una corriente gaseosa que contiene H_2, CO, O_2, H_2O, CO_2 y N_2. Si la alimentación al gasificador consiste **en 1 mol de vapor y 2.38 mol de aire, calcule la composición en equilibrio de la corriente gaseosa a P = 20 bar para temperaturas de 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1400 y 1 500** K. Se dispone de los datos siguientes.

	ΔG_f° /J mol^{-1}		
T/K	H_2O	CO	CO_2
1000	-192 420	-200 240	-395 790
1 100	-187 000	-209 110	-395 960
1200	-181380	-217 830	-396 020
1300	-175 720	-226 530	-396 080
1400	-170 020	-235 130	-396 130
1500	-164 310	-243 740	-396 160

SOLUCIÓN La corriente de alimentación al lecho de carbón consiste en 1 mol de vapor y 2.38 mol de aire que contiene

O_2: (0.21)(2.38) = 0.5 mol

N_2: (0.79)(2.38) = 1.88 mol

Las especies que existen en equilibrio son C, H_2, O_2, Na, H_2O, CO y CO_2. Las reacciones de formación para los compuestos presentes son

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \quad (1)$$

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \quad (2)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (3)$$

Dado que se considera que los elementos hidrógeno, oxígeno y carbono, están presentes en el sistema, este conjunto de tres reacciones independientes es un conjunto completo.

Todas las especies se encuentran como gases, excepto el carbono, el cual está presente como una fase sólida pura. En la expresión del equilibrio, la ecuación (15.35), la actividad del carbono puro es $\hat{a}_C = a_C = f_C/f_C^\circ$. La relación de fugacidad es la fugacidad de carbono a 20 bar dividida entre la fugacidad del carbono a 1 bar. Dado que el efecto de la presión sobre la fugacidad de un sólido es muy pequeño, se introduce un error que se puede despreciar si se supone que esta relación es la unidad. La actividad del carbono es entonces $\hat{a}_C = 1$, y se puede omitir de la expresión del equilibrio. Si se supone que las especies restantes son gases ideales, la ecuación (15.37) se escribe solamente para la fase gaseosa, y proporciona las expresiones de equilibrio siguientes para las reacciones (1) a la (3):

$$K_1 = \frac{y_{H_2O}}{y_{O_2}^{1/2}y_{H_2}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1/2}$$

$$K_2 = \frac{y_{CO}}{y_{O_2}^{1/2}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{1/2}$$

$$K_3 = \frac{y_{CO_2}}{y_{O_2}}$$

Las coordenadas de reacción para las tres reacciones se designan ε_1, ε_2 y ε_3, y se toman como los valores del equilibrio. Para el estado inicial, $n_{H_2} = n_{CO} = n_{CO_2} = 0$, $n_{H_2O} = 1$, nos = 0.5 y $n_{N_2} = 1.88$. Además, dado que se consideran solamente las especies de la fase gaseosa, $\nu_1 = -\tfrac{1}{2}$, $\nu_2 = \tfrac{1}{2}$ y $\nu_3 = 0$. Al aplicar la ecuación (15.7) a cada especie, se obtiene

$$y_{H_2} = \frac{-\varepsilon_1}{3.38 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2} \qquad y_{CO} = \frac{\varepsilon_2}{3.38 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2}$$

$$y_{O_2} = \frac{\tfrac{1}{2}(1 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) - \varepsilon_3}{3.38 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2} \qquad y_{H_2O} = \frac{1 + \varepsilon_1}{3.38 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_3}{3.38 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2} \qquad y_{N_2} = \frac{1.88}{3.38 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2}$$

La sustitución de estas expresiones por y_i en las ecuaciones de equilibrio da

$$K_1 = \frac{(1+\varepsilon_1)(2n)^{1/2}(P/P^\circ)^{-1/2}}{(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2-2\varepsilon_3)^{1/2}(-\varepsilon_1)}$$

$$K_2 = \frac{\sqrt{2}\varepsilon_2(P/P^\circ)^{1/2}}{(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2-2\varepsilon_3)^{1/2}\,n^{1/2}}$$

$$K_3 = \frac{2\varepsilon_3}{(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2-2\varepsilon_3)}$$

en donde

$$n \equiv 3.38 + \frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{2}$$

Los valores numéricos para las K_i calculadas por la ecuación (15.14) son muy grandes. Por ejemplo, a 1 500 K,

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta G_1^\circ}{RT} = \frac{164\ 310}{(8.314)(1\ 500)} = 13.2 \qquad K_1 \sim 10^6$$

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta G_2^\circ}{RT} = \frac{243\ 740}{(8.314)(1\ 500)} = 19.6 \qquad K_2 \sim 10^8$$

$$\ln K_3 = \frac{-\Delta G_3^\circ}{RT} = \frac{396\ 160}{(8.314)(1\ 500)} = 31.8 \qquad K_3 \sim 10^{14}$$

Con las K_i tan grandes, la cantidad $1-\varepsilon_1-\varepsilon_2-2\varepsilon_3$ en el denominador de cada ecuación de equilibrio debe ser aproximadamente cero. Esto significa que la fracción mol de oxígeno en la mezcla en equilibrio es muy pequeña. Para fines prácticos, no está presente el oxígeno.

Por consiguiente, se reformula el problema eliminando O_2 de las reacciones de formación. Para esto, se combina la ecuación (1), primero con la ecuación (2) y después, con la ecuación (3). Esto proporciona las dos ecuaciones

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad (a)$$

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO \qquad (b)$$

Las ecuaciones de equilibrio correspondientes son

$$K_a = \frac{y_{CO}^2}{y_{CO_2}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$K_b = \frac{y_{H_2} y_{CO}}{y_{H_2O}} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

Se especifica que la corriente que ingresa contiene 1 mol de H_2, 0.5 mol O_2 y 1.88 mol N_2. Dado que se ha eliminado el O_2 del conjunto de las ecuaciones de reacción, se remplazan las 0.5 mol de O_2 en la alimentación por 0.5 mol de CO_2. La suposición es que esta cantidad de CO_2 se ha formado a partir de una reacción anterior de las 0.5 mol de O_2 con carbono. Así, la corriente de alimentación equivalente contiene 1 mol de H_2, 0.5 mol de CO_2 y 1.88 mol de N_2, y la aplicación de la ecuación (15.7) a las ecuaciones (a) y (*b*) da

$$y_{H_2} = \frac{\varepsilon_b}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

$$y_{CO} = \frac{2\varepsilon_a + \varepsilon_b}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

$$y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon_b}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

$$y_{CO_2} = \frac{0.5 - \varepsilon_a}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

$$y_{N_2} = \frac{1.88}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

Dado que los valores de y_i deben ser entre cero y la unidad, se ve a partir de la primera y la tercera de estas expresiones, que

$$0 \leq \varepsilon_b \leq 1$$

y a partir de la segunda y la cuarta, que

$$-0.5 \leq \varepsilon_a \leq 0.5$$

Al combinar las expresiones para las y_i con las ecuaciones de equilibrio, se obtiene

$$K_a = \frac{(2\varepsilon_a + \varepsilon_b)^2}{(0.5 - \varepsilon_a)(3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)} \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \qquad (A)$$

Y

$$K_b = \frac{\varepsilon_b(2\varepsilon_a + \varepsilon_b)}{(1 - \varepsilon_b)(3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)} \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \qquad (B)$$

Para la reacción (a), a 1 000 K,

$$\Delta G^\circ_{1000} = 2(-200\,240) - (-395\,790) = -4690$$

y por medio de la ecuación (15.14),

$$\ln K_a = \frac{4690}{(8.314)(1\,000)} = 0.5641 \qquad K_a = 1.758$$

Similarmente, para la reacción (b)

$$\Delta G^\circ_{1000} = (-200\,240) - (-192\,420) = -7\,820$$

Y

$$\ln K_b = \frac{7820}{(8.314)(1\,000)} = 0.9406 \qquad K_b = 2.561$$

Las ecuaciones *(A)* y *(B),* con estos valores para K_a y K_b y con $(P/P^\circ) = 20$, constituyen dos ecuaciones no lineales con ε_a y ε_b desconocidas. Se puede diseñar un esquema de iteración apropiado para su solución, pero el método de Newton para resolver un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales resulta atractivo; está descrito y aplicado a este ejemplo en el apéndice H. Además, el programa Mathcad® para resolver estas ecuaciones se incluye en el apéndice D.2. Los resultados de los cálculos para todas las temperaturas se muestran en la tabla siguiente.

T/K	K_a	K_b	ε_a	ε_b
1000	1.758	2.561	-0.0506	0.5336
1100	11.405	11.219	0.1210	0.7124
1200	53.155	38.609	0.3168	0.8551
1300	194.430	110.064	0.4301	0.9357
1400	584.85	268.76	0.4739	0.9713
1500	1514.12	583.58	0.4896	0.9863

Los valores para las fracciones mol y_i de las especies en la mezcla en equilibrio se calculan mediante las ecuaciones ya dadas. Los resultados de todos esos cálculos aparecen en la tabla siguiente y se muestran gráficamente en la figura 15.5.

T/K	y_{H_2}	y_{CO}	y_{H_2O}	y_{CO_2}	y_{N_2}
1000	0.138	0.112	0.121	0.143	0.486
1 100	0.169	0.226	0.068	0.090	0.447
1200	0.188	0.327	0.032	0.040	0.413
1300	0.197	0.378	0.014	0.015	0.396
1400	0.201	0.398	0.006	0.005	0.390
1500	0.203	0.405	0.003	0.002	0.387

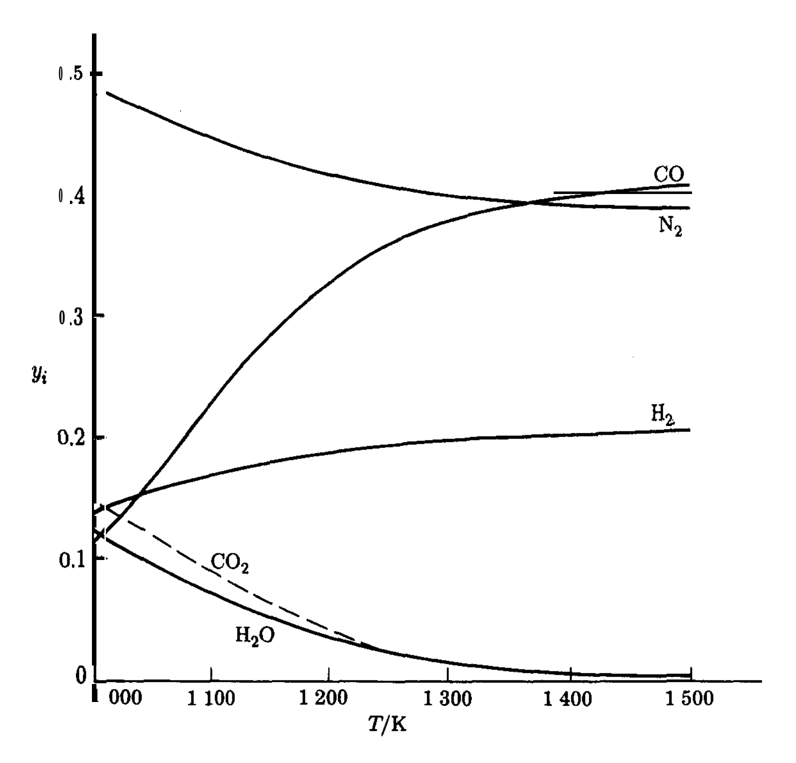


Figura 15.5: Composición en el equilibrio de gases producto en el ejemplo 15.12.

A temperaturas más altas, los valores de ε_a y ε_b se aproximan a sus valores limitantes mas altos, 0.5 y 1.0, lo que indica que las reacciones (a) y (b) están efectuándose hasta ser completas. En este límite, al cual se aproxima aún mas a temperaturas mayores, las fracciones mol de CO_2 y H_2O se aproximan a cero, y para las especies producto, tenemos

$$y_{H_2} = \frac{1}{3.38 + 0.5 + 1.0} = 0.205$$

$$y_{CO} = \frac{1+1}{3.38 + 0.5 + 1.0} = 0.410$$

$$y_{N_2} = \frac{1.88}{3.38 + 0.5 -t\ 1.0} = 0.385$$

En este ejemplo hemos asumido una profundidad tal para el lecho de carbón como para que los gases alcancen el equilibrio mientras están en contacto con el carbón incandescente. Sin embargo, esto no necesita ser el caso; si se suministran oxígeno y vapor a velocidad muy alta, las reacciones no alcanzarán el equilibrio o lo pueden alcanzar después de haber dejado el lecho de carbón. En este caso, el carbón no esta presente en el equilibrio, y el problema debe formularse de nuevo.

Aunque las ecuaciones (A) y (B) del ejemplo precedente se resuelven con facilidad, el método de las constantes de equilibrio no se presta a sí mismo a una estandarización como para permitir que se escriba un programa general para su resolución en computadora. Un criterio alternativo del equilibrio, mencionado en la sección 15.2, se basa en el hecho de que en el equilibrio la energía total de Gibbs del sistema tiene su valor mínimo, como se ilustra para una sola reacción en la figura 15.1. Aplicada a reacciones múltiples, este criterio es la base para un esquema general de resolución en computadora.

La energía total de Gibbs de un sistema de una sola fase está dada por la ecuación (10.2)) la cual muestra que

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \ldots, n_N)$$

El problema es encontrar el conjunto de n_i que minimiza a G^t, para ***T y P*** especificadas, sujetas a restricciones de los balances de material. La resolución estándar a este tipo de problemas se basa en el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. El procedimiento para las reacciones en fase gaseosa se decribe a continuación.

1. La primera etapa es formular las ecuaciones de restricción, es decir, los balances de materia. Aunque las especies moleculares que reaccionan no se conservan en un sistema cerrado, el número total de átomos de cada ***elemento es*** constante. Sea el subíndice k el que identifique un átomo en particular. Entonces, se define A_k como el número total de masas atómicas del elemento $k_{\text{ésimo}}$ del sistema, como se determina por la constitución inicial del sistema. Posteriormente, sea a_{ik} el número de átomos del k-ésimo elemento presente en cada molécula de las especies químicas i. El balance de material de cada elemento ***k*** se puede escribir entonces

$$\sum n_i a_{ik} = A_k \qquad (k = 1, 2, \ldots, w) \tag{15.38}$$

o bien

$$\sum n_i a_{ik} - A_k = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, w)$$

en donde w es el número total de elementos que comprende el sistema.

2. En seguida, introducimos los multiplicadores de Lagrange λ_k, uno para cada elemento, multiplicando cada balance de elemento por sus λ_k:

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, w)$$

Estas ecuaciones se suman con respecto a k para obtener

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0$$

3. Entonces se forma una nueva función F por adición de esta última suma a G^t. Así,

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right)$$

Esta nueva función es idéntica a G^t, debido a que el término de adición es cero. No obstante, las derivadas parciales de F y de G^t con respecto a n_i son diferentes, porque la función F incorpora las restricciones de los balances de materia.

4. El valor mínimo de F y G^t aparece cuando las derivadas parciales de F con respecto a n_i son cero. Por consiguiente, ajustamos la expresión para estas derivadas igual a cero.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0$$

Debido a que el primer término a la derecha es la definición del potencial químico [véase la ecuación (10. 1)], esta ecuación se puede escribir

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (15.39)$$

Sin embargo, el potencial químico está dado por la ecuación (15 .11):

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i$$

Para las reacciones en fase gaseosa y estados estándar, como los gases ideales puros a 1 bar [o sea 1 (atm)] , esto se convierte en

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln(\hat{f}_i/P^\circ)$$

Si G_i° se ajusta arbitrariamente igual a cero para todos los *elementos* en sus estados estándar, entonces para los compuestos, $G_i^\circ = \Delta G_{f_i}^\circ$, el cambio de energía estándar de Gibbs de formación de las especies i. Además, se elimina

la fugacidad en favor del coeficiente de fugacidad mediante la ecuación (10.47), $\hat{f}_i = y_i\hat{\phi}_i P$. Con estas sustituciones, la ecuación para μ_i se convierte en

$$\mu_i = \Delta G^\circ_{f_i} + RT \ln(y_i\hat{\phi}_i P/P^\circ)$$

La combinación con la ecuación (15.39) da

$$\Delta G^\circ_{f_i} + RT \ln(y_i\hat{\phi}_i P/P^\circ) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \quad (15.40)$$

De nuevo notamos que P° es 1 bar, expresada en las unidades utilizadas para la presión. Si la especie i es un elemento, $\Delta G^\circ_{f_i}$ es cero.

La ecuación (15.40) representa N ecuaciones de equilibrio, una para cada especie química, y la ecuación (15.3 8) representa w ecuaciones de balance de materia, una para cada elemento -un total de N + w ecuaciones-. Las incógnitas en estas ecuaciones son las n_i (note que $y_i = n_i/\sum_i n_i$), de las cuales hay N, y las λ_k, de las cuales hayw -un total de N + w incógnitas-. Así, el número de ecuaciones es suficiente para la determinación de todas las incógnitas.

La explicación anterior ha supuesto que se conocen las $\hat{\phi}_i$. Si la fase es uqgas ideal, entonces cada $\hat{\phi}_i$ es la unidad. Si la fase es una solución ideal, cada $\hat{\phi}_i$ se convierte en ϕ_i y, al menos, puede ser estimada. Para los gases reales, cada $\hat{\phi}_i$ es una función de las y_i, las cantidades que se están calculando. De esta manera, se indica un procedimiento iterativo. Los cálculos se inician con cada conjunto de $\hat{\phi}_i$ ajustado a la unidad. La resolución de las ecuaciones proporciona entonces un conjunto preliminar de y_i. Para presiones bajas o temperaturas elevadas, este resultado es usualmente adecuado. Cuando no es satisfactorio, se utiliza una ecuación de estado junto con las y_i calculadas para dar un nuevo conjunto que sea aproximadamente correcto de $\hat{\phi}_i$, para usarlo en la ecuación (15.40). Entonces, se determina un nuevo conjunto de y_i. El proceso se repite hasta que iteraciones sucesivas no produzcan cambios significativos en las y_i. Todos los cálculos están bien adecuados a una resolución en computadora, incluyendo el cálculo de las $\hat{\phi}_i$ por ecuaciones como la ecuación (10.69) o la ecuación (13.38).

En el procedimiento que acabamos de describir, la cuestión sobre qué reacciones químicas están comprendidas nunca entra directamente en ninguna de las ecuaciones. A pesar de ello, la elección de un conjunto de especies es completamente equivalente a la elección de un conjunto de reacciones independientes entre las especies. En cualquier caso, siempre se debe asumir un conjunto de especies o un conjunto equivalente de reacciones independientes, y diferentes consideraciones producen resultados distintos.

Ejemplo 15.13 Calcular las composiciones en el equilibrio a 1 000 K y 1 bar de un sistema en fase gaseosa que contiene las especies CH_4, H_2O, CO, CO_2 y H_2. En cl

estado inicial que no ha reaccionado, existen 2 mol de CH_4 y 3 mol de H_2O. Los valores de $\Delta G^\circ_{f_i}$ a 1000 K son

$$\Delta G^\circ_{f_{CH_4}} = 19\ 720 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{f_{H_2O}} = -192\ 420 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{f_{CO}} = -200\ 240 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{f_{CO_2}} = -395\ 790 \text{ J mol}^{-1}$$

SOLUCIÓN Los valores requeridos de A_k se determinan a partir de los números iniciales de moles, y los valores de a_{ik} vienen directamente de las fórmulas químicas de las especies. Estos se muestran en la tabla siguiente.

	Elemento k		
	Carbono	Oxígeno	Hidrógeno
	A_k = núm. de masas atómicas de k en el sistema		
	$A_C = 2$	$A_O = 3$	$A_H = 14$
Especies i	a_{ik} = núm. de átomos de k por molécula de i		
CH_4	$a_{CH_4,C} = 1$	$a_{CH_4,O} = 0$	$a_{CH_4,H} = 4$
H_2O	$a_{H_2O,C} = 0$	$a_{H_2O,O} = 1$	$a_{H_2O,H} = 2$
CO	$a_{CO,C} = 1$	$a_{CO,O} = 1$	$a_{CO,H} = 0$
CO_2	$a_{CO_2,C} = 1$	$a_{CO_2,O} = 2$	$a_{CO_2,H} = 0$
H_2	$a_{H_2,C} = 0$	$a_{H_2,O} = 0$	$a_{H_2,H} = 2$

A 1 bar y 1000 K, la consideración de gases ideales está justificada, y todas las $\hat{\phi}_i$ son la unidad. Como $P = 1$ bar, $P/P^\circ = 1$ y, por tanto, la ecuación (15.40) se escribe

$$\frac{\Delta G^\circ_{f_i}}{RT} + \ln\frac{n_i}{\sum_i n_i} + \sum_k \frac{\lambda_k}{RT} a_{ik} = 0$$

Las cinco ecuaciones para las cinco especies se convierten, entonces, en

$$CH_4: \quad \frac{19\ 720}{RT} + \ln\frac{n_{CH_4}}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{4\lambda_H}{RT} = 0$$

$$H_2O: \quad \frac{-192\ 420}{RT} + \ln\frac{n_{H_2O}}{\sum_i n_i} + \frac{2\lambda_H}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0$$

$$CO: \quad \frac{-200240}{RT} + \ln\frac{n_{CO}}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0$$

$$CO_2: \quad \frac{-395790}{RT} + \ln\frac{n_{CO_2}}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{2\lambda_O}{RT} = 0$$

$$H_2: \quad \ln\frac{n_{H_2}}{\sum_i n_i} + \frac{2\lambda_H}{RT} = 0$$

Las tres ecuaciones de balance de material [ecuación (15.38)] son

$$\text{C}: \quad n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 2$$

$$\text{H}: \quad 4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} = 14$$

$$\text{O}: \quad n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = 3$$

La resolución simultánea por computadora de las ocho ecuaciones,[8] con

$$RT = 8\ 314 \text{ J mol}^{-1}$$

Y

$$\sum n_i = n_{CH_4} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2}$$

produce los resultados siguientes ($y_i = n_i/\sum_i n_i$):

$$y_{CH_4} = 0.0196 \qquad \frac{\lambda_C}{RT} = 0.7635$$

$$y_{H_2O} = 0.0980$$

$$y_{CO} = 0.1743 \qquad \frac{\lambda_O}{RT} = 25.068$$

$$y_{CO_2} = 0.0371$$

$$y_{H_2} = 0.6710 \qquad \frac{\lambda_H}{RT} = 0.1994$$

$$\sum y_i = 1.0000$$

Los valores de λ_k/RT son insignificantes, pero se incluyen para la búsqueda de los cálculos completos.

PROBLEMAS

15.1 Desarrolle expresiones para las fracciones mol de las especies que reaccionan, como funciones de la coordenada de reacción para:

a) Un sistema que inicialmente contiene 2 mol de NH_3 y 5 mol de O_2 y que experi-*menta* la reacción

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

b) Un sistema que inicialmente contiene 3 mol de H_2S y 5 mol de O_2 y que experimenta la reacción:

[8] La formulación de Mathcad® de este problema se da en el apéndice D.2.

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$$

c) Un sistema que inicialmente contiene 3 mol de NO_2, 4 mol de NH_3 y 1 mol de N_2 y que experimenta la reacción:

$$6NO_2(g) + 8NH_3(g) \rightarrow 7N_2(g) + 12H_2O(g)$$

15.2. Un sistema que inicialmente contiene 2 mol de CO_2, 5 mol de H_2 y 1 mol de CO experimenta las reacciones siguientes:

$$CO_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

Desarrolle expresiones para las fracciones mol de las especies que reaccionan, como funciones de las coordenadas de reacción para las dos reacciones.

15.3. Un sistema que inicialmente contiene 2 mol de C_2H_4 y 3 mol de O_2, experimenta las reacciones siguientes:

$$C_2H_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \langle(CH_2)_2\rangle O(g)$$

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Desarrolle expresiones para las fracciones mol de las especies que reaccionan, como funciones de las coordenadas de reacción para las dos reacciones.

15.4. Considere la reacción de desplazamiento del gas de agua

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightarrow H_2O(g) + CO(g)$$

A temperaturas elevadas y presiones de bajas a moderadas, las especies que reaccionan forman una mezcla de gas ideal. La aplicación de la ecuación de adicionabilidad a la ecuación (10.26) produce

$$G = \sum y_i G_i + RT \sum y_i \ln y_i$$

Si las energías de Gibbs de los elementos en sus estados estándar se ajustan iguales a cero, G_i = AG," para cada especie, entonces

$$G = \sum y_i \Delta G^\circ_{f_i} + RT \sum y_i \ln y_i \qquad (A)$$

Si se comprende que T y P son constantes, se'escribe el criterio de equilibrio de la ecuación (14.4) para este sistema de reacción como

$$dG^t = d(nG) = n\,dG + G\,dn = O$$

o bien

$$n\frac{dG}{d\varepsilon} + G\frac{dn}{d\varepsilon} = 0$$

Pero para la reacción de desplazamiento del gas de agua, $dn/d\varepsilon = 0$. El criterio de equilibrio se convierte, por consiguiente, en

$$\frac{dG}{d\varepsilon} = 0 \qquad (B)$$

Una vez que se eliminan las y_i en favor de ε, la ecuación *(A)* relaciona a G con E. Los datos para $\Delta G^\circ_{f_i}$ para los compuestos de interés se dan en el ejemplo 15.12. Para una temperatura de 1 000 K (la reacción no se ve afectada por P) y para una alimentación de 1 mol de H_2 y 1 mol de CO_2,

a) Determine el valor de equilibrio de ε mediante la aplicación de la ecuación (B).

b) Trace una gráfica de G contra ε, indicando la localización del valor de equilibrio de ε determinado en a).

15.5. Vuelva a trabajar el problema 15.4 para una temperatura de 1 100 K.

15.6. Vuelva a trabajar el problema 15.4 para una temperatura de 1 200.

15.7. Vuelva a trabajar el problema 15.4 para una temperatura de 1 300 K.

15.8. Compruebe la respuesta al problema 15.4, parte a), por el método de las constantes de equilibrio.

15.9. Compruebe la respuesta al problema 15.5, parte *a*), por el método de las constantes de equilibrio.

15.10. Compruebe la respuesta al problema 15.6, parte a), por el método de las constantes de equilibrio.

15. ll. Compruebe la respuesta al problema 15.7, parte *a*) , por el método de las constantes de equilibrio.

15.12. Desarrolle una ecuación general para el cambio de energía estándar de Gibbs de la reacción **AG"** de la reacción corno una función de la temperatura, para una de las reacciones que se dan en las partes *a*),*f*), i), n), *r*), t), u), *x*) y y) del problema 4.18.

15.13. Para los gases ideales, se pueden desarrollar expresiones matemáticas exactas para el efecto de *T* y *P* sobre ε_e. Para ser concisos, déjese que $\Pi\ (y_i)^{\nu_i} \equiv K_y$. Entonces se pueden escribir las relaciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial K_y}{\partial T}\right)_P \frac{d\varepsilon_e}{dK_y} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial K_y}{\partial P}\right)_T \frac{d\varepsilon_e}{dK_y}$$

Utilizando las ecuaciones (15.25) y (15.16), demuestre que

a) $$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P = \frac{K_y}{RT^2}\frac{d\varepsilon_e}{dK_y}\Delta H^\circ$$

b) $$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P}\right)_T = \frac{K_y}{P}\frac{d\varepsilon_e}{dK_y}(-\nu)$$

c) $d\varepsilon_e/dK_y$ siempre es positivo. (Nota: Es igualmente válido y posiblemente más fácil demostrar que la recíproca es positiva.)

15.14. Para la reacción de síntesis de amoniaco escrita

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

con 0.5 mol N_2 y 1.5 mol H_2 como las cantidades iniciales de reactivos y con la consideración de que la mezcla en equilibrio es un gas ideal, demuestre que

$$\varepsilon_e = 1- (1 + 1.299KP)^{-1/2}$$

15.15. Se pide a Pedro, Pablo y María, miembros de la clase de termodinámica, que encuentren la composición en equilibrio, a una *T* y *P* en particular, para cantidades iniciales dadas de reactivos de la siguiente reacción en fase gaseosa:

$$2NH_3 + 3NO \rightarrow 3H_2O + \tfrac{5}{2}N_2 \qquad (A)$$

Cada uno resuelve correctamente el problema en forma diferente. María basa su resolución en la reacción *(A),* como está escrita; Pablo, quien prefiere números enteros, multiplica la reacción *(A)* por 2:

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 6H_2O + 5N_2 \qquad (B)$$

Pedro, quien usualmente hace las cosas hacia atrás, trata con la reacción:

$$3H_2O + \tfrac{5}{2}N_2 \rightarrow 2NH_3 + 3NO \qquad (C)$$

Escriba las ecuaciones del equilbrio químico para las tres reacciones, indicando cómo se relacionan las constantes de equilibrio, y demuestre por qué Pedro, Pablo y María obtienen el mismo resultado.

15.16. La reacción siguiente alcanza el equilibrio a 500°C y 2 bar:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

Si el sistema contiene inicialmente 5 mol de HCl para cada mol de oxígeno, Qcuál es la composición del sistema en el equilibrio5 Suponga que son gases ideales.

15.17. La reacción siguiente llega al equilibrio a 650°C y a presión atmosférica:

$$N_2(g) + C_2H_2(g) \rightarrow 2HCN(g)$$

Si el sistema inicialmente es una mezcla equimolar de nitrógeno y acetileno, ¿cuál es la composición del sistema en el equilibrio? ¿Cuál sería el efecto de duplicar la presión? Suponga que son gases ideales

15.18. La reacción siguiente llega al equilibrio a 350°C y 3 bar:

$$CH_3CHO(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

Si el sistema contiene inicialmente 1.5 mol de H_2 por cada mol de acetaldehído, ¿cuál es la composición del sistema en el equilibrio? ¿Cuál podría ser el efecto de reducir la presión a 1 bar? Suponga que son gases ideales.

15.19. La reacción siguiente llega al equilibrio a 650°C y presión atmosférica:

$$C_6H_5CH{:}CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow C_6H_5.C_2H_5(g)$$

Si el sistema contiene inicialmente 1.5 mol de H_2 por cada mol de estireno, ¿cuál es la composición del sistema en equilibrio? Suponga que son gases ideales.

15.20. La corriente gaseosa proveniente de un quemador de azufre se compone de 15% mol de SO_2, 20% mol de O_2 y 65% mol de N_2. Esta corriente gaseosa a 1 bar y 480°C entra a un convertidor catalítico, en donde el SO_2 es posteriormente oxidado a SO_3.

Suponiendo que la reacción llega al equilibrio, ¿cuánto calor se debe remover del convertidor para mantener las condiciones isotérmicas? Base su respuesta en 1 mol de gas que entra.

15.21. Bara la reacción de pirólisis,

$$C_3H_8(g) \rightarrow C_2H_4(g) + CH_4(g)$$

la conversión del equilibrio es despreciable a 300 K, pero se hace apreciable a temperaturas por arriba de 500 K. Bara una presión de 1 bar, determine:

a) La conversión fraccionaria del propano a 625 K.

b) La temperatura a la cual la conversión fraccionaria es 85%.

15.22. El etileno es producido por la deshidrogenación de etano. Si la alimentación incluye 0.5 mol de vapor de agua (un diluyente inerte) por mol de etano y si la reacción llega al equilibrio a 1 100 K y 1 bar, ¿cuál es la composición del gas producido sobre una base libre de agua?

15.23. La producción de 1,3-butadieno se puede efectuar por la deshidrogenación del 1-buteno:

$$C_2H_5CH{:}CH_2(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + H_2(g)$$

Se han suprimido reacciones secundarias debido a la introducción de vapor de agua. Si el equilibrio se alcanza a 950 K y 1 bar y si el producto del reactor contiene 10% mol de 1,3-butadieno, determine:

a) Las fracciones mol de otras especies en el gas producido.

b) La fracción mol de vapor requerida en la alimentación.

15.24. La producción de 1,3-butadieno se puede llevar a cabo por la deshidrogenación del *n*-butano:

$$C_4H_{10}(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + 2H_2(g)$$

Se han suprimido las reacciones secundarias debido a la introducción de vapor de agua. Si el equilibrio se alcanza a 925 K y 1 bar y si el producto del reactor contiene 12% mol de 1,3-butadieno, determine:

a) Las fracciones mol de las otras especies en el gas producido.

b) La fracción mol de vapor de agua requerida en la alimentación.

15.25. Para la reacción de síntesis de amoniaco,

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

la conversión en el equilibrio a amoniaco es elevada a 300 K, pero decrece rápidamente al aumentar *T*. *No* obstante, las velocidades de reacción se hacen apreciables solamente a temperaturas superiores. Bara una mezcla de alimentación de hidrógeno y nitrógeno en proporciones estequiométricas,

a) Determine la fracción mol de amoniaco en la mezcla en equilibrio a 1 bar y 300 K.

b) ¿A qué temperatura disminuye a 0.50 la fracción mol de amoniaco en equilibrio para una presión de 1 bar?

c) ¿A qué temperatura disminuye a 0.50 la fracción mol de amoniaco en equilibrio para una presión de 100 bar, asumiendo a la mezcla en equilibrio como un gas ideal?

d) ¿A qué temperatura disminuye a 0.50 la fracción mol de amoniaco en equilibrio para una presión de 100 bar, asumiendo que la mezcla en equilibrio es una solución ideal de gases?

15.26. Para la reacción de síntesis del metanol,

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

la conversión en el equilibrio a metano1 es elevada a 300 K, pero disminuye rápidamente con el aumento de *T*. Sin embargo, la velocidad de reacción se hace apreciable solamente a temperaturas elevadas. Para una mezcla de alimentación de monóxido de carbono e hidrógeno en las proporciones estequiométricas,

a) Determine la fracción mol de metano1 en la mezcla en equilibrio a 1 bar y 300 K.

b) ¿A qué temperatura disminuye a 0.50 la fracción mol de metano1 en equilibrio para una presión de 1 bar?

c) ¿A qué temperatura disminuye a 0.50 la fracción mol de metano1 en equilibrio para una presión de 100 bar, asumiendo que la mezcla en equilibrio es un gas ideal?

d) ¿A qué temperatura disminuye a 0.50 la fracción mol de metano1 en equilibrio para una presión de 100 bar, asumiendo a la mezcla de equilibrio como una solución ideal de gases?

15.27. La piedra caliza ($CaCO_3$) se descompone por calentamiento para producir cal viva (CaO) y dióxido de carbono. ¿A qué temperatura la piedra caliza ejerce una presión de descomposición de 1 (atm)?

15.28. El cloruro de amonio [$NH_4Cl(s)$] se descompone por calentamiento para dar una mezcla gaseosa de amoniaco y ácido clorhídrico. ¿A qué temperatura el cloruro de amonio ejerce una presión de descomposición de 1.5 bar? Para el $NH_4Cl(s)$, $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ = -314 430 J y $\Delta G^\circ_{f_{298}}$ = -202 870 J.

15.29. Un sistema químicamente reactivo contiene las especies siguientes en la fase gaseosa: NH_3, NO, NO_2, O_2 y H_2O. Determine un conjunto completo de reacciones independientes para este sistema. ¿Cuántos grados de libertad tiene el sistema?

15.30. Las composiciones relativas de los contaminantes NO y NO_2 en aire están gobernadas por la reacción,

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2$$

Para aire que contiene 21% mol de O_2 a 25°C y 1.0133 bar, ¿cuál es la concentración de NO en partes por millón si la concentración total de los dos óxidos de nitrógeno es 5 ppm?

15.31. Considere la oxidación en fase gaseosa del etileno a óxido de etileno, a una presión de 1 bar con 25% de aire en exceso. Si los reactivos entran al proceso a 25°C, si la reacción se efectúa adiabáticamente hasta el equilibrio y si no hay reacciones colaterales, determine la composición y la temperatura de la corriente del producto que proviene del reactor.

15.32. El negro de humo es producido por la descomposición del metano:

$$CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$$

Bara el equilibrio a 650°C y 1 bar,

a) ¿Cuál es la composición de la fase gaseosa si al reactor entra metano puro y cuál es la fracción de metano que se descompone?

b) Repita la parte *a*) si se alimenta una mezcla equimolar de metano y nitrógeno.

15.33. Considere las reacciones,

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO(g)$$

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$$

Si estas reacciones llegan al equilibrio después de la combustión en un motor de combustión interna a 2 000 K y 200 bar, estime las fracciones mol de NO y NO_2 presentes, para fracciones mol de nitrógeno y oxígeno, en los productos de combustión de 0.70 y 0.05.

15.34. Las refinerías de petroleo tienen que deshacerse frecuentemente del H_2S y del SO_2. Se sugiere la reacción siguiente como un medio de librarse de ambos al mismo tiempo:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$$

Bara una proporción estequiométrica de reactivos, estimar la conversión porcentual de cada reactivo si la reacción llega al equilibrio a 450°C y 8 bar.

15.35. Las especies N_2O_4 y NO_2 como gases alcanzan un rápido equilibrio para la reacción

$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$$

a) Bara T = 350 K y P = 5 bar, calcular las fracciones mol de estas especies en la mezcla en equilibrio. Suponga que son gases ideales.

b) Si una mezcla en equilibrio de N_2O_4 y NO2 a las condiciones de la parte *a*) fluye a través de una válvula de estrangulamiento a una presión de 1 bar y a través de un intercambiador de calor que la regresa a su temperatura inicial, ¿cuánto calor se debe intercambiar, asumiendo que el equilibrio químico se recupera en el estado final? Base su respuesta en una cantidad de mezcla equivalente a 1 mol de N_2O_4, es decir, como si todo el NO_2 existiera como N_2O_4.

15.36. La siguiente reacción de isomerización se efectúa en la fase ***líquida:***

$$A \rightarrow B$$

en donde *A y B* son líquidos miscibles para los cuales

$$G^E/RT = 0.1\, x_A x_B$$

Si ΔG°_{298} = – 1 000 J, ¿cuál es la composición en el equilibrio de la mezcla a 25°C? ¿Cuánto error se introduce si se supone que *A y B* forman una solución ideal?

15.37. El gas que se alimenta a un reactor para la síntesis de metano1 se compone de 75% mol de Hz, 15% mol de CO, 5% mol de CO_2 y 5% mol de N_2. El sistema llega al equilibrio a 550 K y 100 bar con respecto a las reacciones siguientes:

$$2H_2(g) + CO(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

Suponiendo que son gases ideales, determine la composición de la mezcla en equilibrio.

15.38. El gas hidrógeno es producido por la reacción del vapor de agua con "gas de agua", una mezcla equimolar de H_2 y CO obtenido por la reacción de vapor con carbón. Una corriente de "gas de agua" se mezcla con vapor y se pasa sobre un catalizador para convertir el CO en CO_2 mediante la reacción:

$$H_2O(g) + CO(g) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)$$

Posteriormente, el agua que no reaccionó se condensa y el dióxido de carbono es absorbido, dejando un producto que es hidrógeno en su mayor parte. Las condiciones de equilibrio son 1 bar y 800 K.

a) ¿Habría alguna ventaja de llevar a cabo la reacción a presiones por arriba de 1 bar?

b) Si se elevara la temperatura de equilibrio, bse aumentaría la conversión del CO?

c) Para las condiciones de equilibrio dadas, determine la relación molar de vapor a "gas de agua" (H_2 + CO) requerida para producir un gas ***producto*** que contenga solamente 2% mol de CO después de enfriarse a 20°C, en donde el H_2O que no reaccionó ha sido prácticamente condensada afuera.

d) Diga si existe algún peligro de que se forme carbón sólido en las condiciones de equilibrio mediante la reacción

$$2CO(g) \rightarrow CO_2(g) + C(s)$$

15.39. Un método para la fabricación de "gas de síntesis" es la reformación catalítica del metano con vapor de agua:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$$

La única otra reacción considerada es

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

Suponga que el equilibrio se alcanza para ambas reacciones a 1 bar y 1 300K.

a) ¿Sería mejor llevar a cabo la reacción a presiones superiores a 1 bar?

b) ¿Sería mejor llevar a cabo la reacción a temperaturas inferiores a 1 300 K?

c) Estime la relación molar entre el hidrógeno y el monóxido de carbono en el gas de síntesis, si la alimentación consiste en una mezcla equimolar de vapor y metano.

d) Repita la parte *c*) para una relación molar de 2 de vapor a metano en el gas que se alimenta.

e) ¿Cómo podría alterarse la composición de la alimentación para dar una relación menor de hidrógeno a monóxido de carbono en el gas de síntesis que aquella obtenida en la parte *c*)?

f) ¿Existe algún peligro de que el carbono se deposite por medio de la reacción 2C0 $\rightarrow$ C + CO_2 bajo las condiciones de la parte c) y de la parte *d*)? Si lo hay, cómo puede alterar el gas la alimentación para evitar la depositación de carbono?

CAPÍTULO 16

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE PROCESOS

El propósito de este capítulo es la evaluación de procesos desde el punto de vista de la termodinámica. No se necesitan nuevas ideas fundamentales; una combinación de la primera y la segunda leyes proporciona la base. Por tanto, el capítulo se dirige a una revisión de los principios de la termodinámica.

Los procesos irreversibles reales pueden ser sometidos a un análisis termodinámico. La meta de tal análisis es determinar qué tan eficientemente se utiliza 0 se produce la energía y demostrar cuantitativamente el efecto de las ineficiencias de cada etapa de un proceso. El costo de energía es de interés en cualquier operación de manufactura, y la primera etapa en cualquier intento para reducir los requerimientos de energía es determinar dónde y en qué grado se desperdicia energía a causa de la irreversibilidad de los procesos. Aquí, el tratamiento se limita a procesos de flujo en estado uniforme, debido a su predominio en la práctica industrial.

16.1 Cálculo del trabajo ideal

En cualquier proceso de flujo en estado uniforme que requiere trabajo, existe una cantidad mínima absoluta que se debe gastar para lograr el cambio deseado en el estado del fluido que fluye a través del volumen de control. En un proceso que produce trabajo, hay una cantidad máxima absoluta, la cual se puede obtener como resultado del cambio dado de estado del fluido que fluye a través del volumen de control. En cualquier caso, el valor limitante se obtiene cuando el cambio de estado asociado con el proceso es obtenido ***completamente de manera reversible.*** Las consecuencias de este requerimiento, enlistadas en el capítulo 7 en conexión con la ecuación **(7.19),** se repiten aquí:

1. El proceso es reversible internamente dentro del volumen de control.

2. La transferencia de calor externa al volumen de control es reversible.

El segundo punto significa que la transferencia de calor entre el volumen de control y su entorno debe ocurrir a la temperatura de este último. Se considera que el volumen de control existe en un entorno que constituye una reserva de calor a una temperatura constante y uniforme, identificada como T_σ. En muchos casos, las máquinas de Carnot o bombas de calor se deben asumir como presentes, de modo que proporcionen la transferencia reversible de calor entre las temperaturas de la superficie de control y la temperatura T_σ de los alrededores. Dado que las máquinas de Carnot y las bombas de calor son cíclicas, no experimentan un cambio neto de estado.

Para cualquier proceso completamente reversible, la generación de entropía es cero, y la ecuación (7.20), escrita para la temperatura uniforme de los alrededores, T_σ, se convierte en

$$\dot{Q} = T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{cf}$$

Al sustituir para $\dot{Q}$ en el balance de energía dado mediante la ecuación (7.15), se obtiene

$$\Delta[(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}]_{cf} = T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{cf} + \dot{W}_s(\text{rev})$$

en donde $W_s(\text{rev})$ indica que el trabajo de la flecha es para un proceso completamente reversible. A este trabajo se le llama *trabajo ideal*, W_{ideal}. *Así,*

$$\dot{W}_{ideal} = \Delta[(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}]_{cf} - T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{cf} \qquad (16.1)$$

En la mayor parte de las aplicaciones a los procesos químicos, los términos de energía cinética y potencial son despreciables en comparación con los otros; en este caso, la ecuación (16.1) se escribe

$$\boxed{\dot{W}_{ideal} = \Delta(H\dot{m})_{cf} - T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{cf}} \qquad (16.2)$$

Para el caso especial de una corriente única que fluye a través del volumen de control, la ecuación (16.2) se convierte en

$$\dot{W}_{ideal} = \dot{m}(\Delta H - T_\sigma \Delta S) \qquad (16.3)$$

La división entre $\dot{m}$ establece esta ecuación en una base de masa unitaria

$$W_{ideal} = \Delta H - T_\sigma \Delta S \qquad (16.4)$$

Un proceso completamente reversible es hipotético, diseñado sólo para la determinación del trabajo ideal asociado con un cambio dado de estado. Su única

conexión con un proceso real es que provoca el mismo cambio de estado que éste. Nuestro objetivo es comparar el trabajo real de un proceso con el trabajo del proceso reversible hipotético. No es necesaria una descripción de los procesos hipotéticos diseriados para el cálculo del trabajo ideal. Se necesita solamente saber que tales procesos pueden ser imaginados. A pesar de ello, en el ejemplo 16.1 se da una ilustración de un proceso reversible hipotético.

En las ecuaciones (16.1) a la (16.4), se da el trabajo de los procesos completamente reversibles asociados con cambios dados de las propiedades en las corrientes que fluyen. Cuando se presentan los mismos cambios en las propiedades en los procesos reales, el trabajo real $\dot{W}_s$ (o W_s) está dado por un balance de energía, y se puede comparar el trabajo real con el trabajo ideal. Cuando el $\dot{W}_{ideal}$ (o W_{ideal}) *es* positivo, *es* el ***trabajo mínimo** requerido* para un cambio dado en las propiedades de las corrientes que fluyen, y es más pequeño que $\dot{W}_s$. En este caso, se define una eficiencia termodinámica η_t como la proporción del trabajo ideal al trabajo real:

$$\eta_t(\text{trabajo requerido}) = \frac{\dot{W}_{ideal}}{\dot{W}_s} \tag{16.5}$$

Cuando $\dot{W}_{ideal}$ (o W_{ideal}) *es* negativo, $|\dot{W}_{ideal}|$ es el trabajo ***máximo obtenible*** a partir de un cambio dado en las propiedades de las corrientes que fluyen, y es mayor que $|\dot{W}_s|$. En este caso, la eficiencia termodinámica se define como la proporción del trabajo real al trabajo ideal:

$$\eta_t(\text{ trabajo producido}) = \frac{\dot{W}_s}{\dot{W}_{ideal}} \tag{16.6}$$

Ejemplo 16.1 ¿Cuál es el trabajo máximo que se puede obtener en un proceso de flujo en estado uniforme a partir de 1 mol de nitrógeno (asumido como un gas ideal) a 800 K y 50 bar? Tome la temperatura y la presión de los alrededores como 300 K y 1.0133 bar.

SOLUCIÓN El trabajo máximo posible se obtiene a partir de cualquier proceso completamente reversible que reduzca el nitrógeno a la temperatura y presión de los alrededores, es decir, a 300 K y 1.0133 bar. (El mantenimiento de una temperatura o presión final abajo de la de los alrededores, requiere trabajo en una cantidad que sea al menos igual a cualquier ganancia en trabajo del proceso, como un resultado del nivel inferior.) El resultado se obtiene directamente por solución de la ecuación (16.4), en donde AS y AH son los cambios de entropía y entalpía molares del nitrógeno conforme su estado cambia de 800 K y 50 bar a 300 K y 1.0133 bar. Para un gas ideal, la entalpía es independiente de la presión, y su cambio está dado por

$$AH = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{gi}\, dT$$

El valor de esta integral se encuentra a partir de la ecuación (4.7), y se representa por

$$8.314*ICPH(800,300;3.280,0.593E-3,0.0,0.040E+5) \equiv -15\,060 \text{ J mol}^{-1}$$

Los parámetros en la ecuación de la capacidad calorífica para el nitrógeno provienen de la tabla C.l. Similarmente, el cambio de entropía se encuentra mediante la ecuación (5.14), escrita aquí como

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

El valor de la integral se encuentra a partir de la ecuación (5.15) y se representa por

$$8.314*ICPS(800,300;3.280,0.593E-3,0.0,0.040E+5) \equiv -29.373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

de donde

$$AS = -29.373 - 8.314 \ln \frac{1.0133}{50} = 3.042 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Con estos valores de AH y AS, la ecuación (16.4) se vuelve

$$W_{ideal} = -15\,060 - (300)(3.042) = -15\,973 \text{ J mol}^{-1}$$

El significado de este sencillo cálculo se hace evidente cuando consideramos con detalle las etapas de un proceso reversible específico, diseñado para llevar a cabo el mismo cambio de estado. Supóngase que el nitrógeno se cambia continuamente a su estado final, a 1.0133 bar y $T_2 = T_\sigma =$ 300 K mediante el siguiente proceso de dos etapas:

1. La expansión adiabática reversible (como en una turbina) de su estado inicial P_1, T_1, H_1 a 1.0133 bar. Sea *T'* la temperatura al final de esta etapa isentrópica.

2. El enfriamiento (o el calentamiento, si *T'* es menor que T_2) hasta la temperatura final T_2, a una presión constante de 1.0133 bar

Para la etapa 1, un proceso de flujo en estado uniforme, el balance de energía es

$$Q + W_s = \Delta H$$

o, dado que el proceso es adiabático,

$$W_s = AH = (H' - H_1)$$

en donde *H'* es la entalpía en un estado intermedio de *T'* y 1.0133 bar. Para la producción máxima del trabajo, la etapa 2 también debe ser reversible, con calor transferido reversiblemente hacia los alrededores a T_σ. Estos requerimientos SC satisfacen utilizando las máquinas de Carnot, las cuales reciben el calor del nitrógeno, producen trabajo W_{Carnot} y desprenden calor hacia los alrededores a T_σ. Como la temperatura de la fuente de calor (el nitrógeno) disminuye de *T'* a T_2, la expresión para el trabajo de las máquinas de Carnot se escribe en forma diferencial

$$dW_{\text{Carnot}} = \frac{T - T_\sigma}{T}(dQ)$$

Note aquí que dQ es negativo con referencia al nitrógeno, el cual se toma como el del sistema. La integración produce

$$W_{\text{Carnot}} = Q - T_\sigma \int_{T}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

La cantidad Q, el calor intercambiado con el nitrógeno, es igual al cambio de entalpía $H_2 - H'$. La integral es el cambio en entropía del nitrógeno al ser enfriado por las máquinas de Carnot. Como la etapa 1 se efectúa a entropía constante, la integral también representa ΔS para ambas etapas. De donde

$$W_{\text{carnot}} = (H_2 - H') - T_\sigma \Delta S$$

La suma de W_s y W_{Carnot} da el trabajo ideal; así

$$\begin{aligned} W_{\text{ideal}} &= (H' - H_1) + (H_2 - H') - T_\sigma \Delta S \\ &= (H_2 - H_1) - T_\sigma \Delta S \\ &= \Delta H - T_\sigma \Delta S \end{aligned}$$

la cual es la misma que la ecuación (16.4).

Esta derivación aclara la diferencia entre W_s, el trabajo ideal en la flecha de la turbina, y W_{ideal}. El trabajo ideal incluye no solamente el trabajo ideal en la flecha, sino también todo el trabajo obtenible por la operación de las máquinas térmicas para la transferencia reversible del calor hacia los alrededores, a T_σ.

Ejemplo 16.2 Vuelva a trabajar en el ejemplo 5.5, utilizando la ecuación del trabajo ideal.

SOLUCIÓN Aquí, el procedimiento es calcular el trabajo máximo posible W_{ideal}, el cual se puede obtener a partir de 1 kg de vapor de agua en un proceso de flujo mientras experimenta un cambio de estado, de vapor saturado a 100°C a agua líquida a 0°C. Ahora el problema se reduce a la cuestión de si esta cantidad de trabajo es suficiente para operar una bomba de calor de Carnot, liberando 2 000 kJ como calor a 200°C y tomando calor de un suministro ilimitado de agua que se enfría a 0°C.

Para el vapor de agua,

$$\begin{aligned} \Delta H &= 0 - 2\,676.0 = -2\,676.0 \\ \Delta S &= 0 - 7.3554 = -7.3554 \end{aligned}$$

Si despreciamos los términos de energía cinética y potencial, se tiene por medio de la ecuación (16.4)

$$W_{\text{ideal}} = \Delta H - T_\sigma \Delta S = -2\,676.0 - (273.15)(-7.3554) = -666.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Si esta cantidad de trabajo, numéricamente el máximo obtenible del vapor, se emplea para impulsar una bomba de calor de Carnot que opera entre las temperaturas de 0 y 200°C, el calor transferido a la temperatura más elevada es

$$|Q| = |W| \frac{T}{T_\sigma - T} = (666.9)\left(\frac{200 + 273.15}{200 - 0}\right) = 1\ 577.7 \text{ kJ}$$

Ésta es la liberación máxima posible de calor, a 200%; es menor que el valor fijado de 2 000 kJ. Como en el ejemplo 5.5, llegamos a la conclusión de que no es posible el proceso descrito.

Ejemplo 16.3 ¿Cuál es la eficiencia termodinámica del proceso de compresión del ejemplo 7.2, si $T_\sigma = 300$ K?

SOLUCIÓN El vapor saturado a 100 kPa es comprimido adiabáticamente a 300 kPa, con una eficiencia de compresión de 0.75. A partir de los resultados del ejemplo 7.12, se tiene

$$\Delta H = 2\ 959.9 - 2\ 675.4 = 284.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$
$$\Delta S = 7.5019 - 7.3598 = 0.1421 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Y

$$W_s = 284.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La aplicación de la ecuación (16.4) da

$$W_{ideal} = \Delta H - T_\sigma \Delta S = 284.5 - (300)(0.1421) = 241.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Entonces, mediante la ecuación (16.6),

$$\eta_t = \frac{W_{ideal}}{W_s} = \frac{241.9}{284.5} = 0.850$$

La eficiencia del compresor η, basada en la compresión reversible a un estado final en donde $S_2 = S_1$, es diferente de la eficiencia termodinámica η_t, la cual está basada en la compresión reversible al estado final real en donde $S_2 > S_1$.

16.2 Trabajo perdido

El trabajo que es desperdiciado como resultado de la irreversibilidad en un proceso se llama trabajo *perdido*, $W_{perdido}$, y se define como la diferencia entre el trabajo real de un proceso y el trabajo ideal para ese proceso. Así, por definición:

$$W_{perdido} \equiv W_s - W_{ideal} \tag{16.7}$$

En términos de velocidades, esto se escribe

$$\dot{W}_{\text{perdido}} \equiv \dot{W}_s - \dot{W}_{\text{ideal}} \tag{16.8}$$

La velocidad del trabajo real se obtiene de la ecuación (7.15):

$$\dot{W}_s = \Delta[(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}]_{\text{cf}} - \dot{Q}$$

La velocidad del trabajo ideal está dada por la ecuación (16.1):

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta[(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}]_{\text{cf}} - T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{\text{cf}}$$

La diferencia entre estas dos ecuaciones da

$$\boxed{\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{\text{cf}} - \dot{Q}} \tag{16.9}$$

La ecuación (7.20) se puede escribir para el caso de una sola temperatura de los alrededores, T_σ:

$$\dot{S}_{G,\,\text{total}} = \Delta(S\dot{m})_{\text{cf}} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} \tag{16.10}$$

La multiplicación por T_σ da

$$T_\sigma \dot{S}_{G,\,\text{total}} = T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{\text{cf}} - \dot{Q}$$

Dado que los términos a la derecha de esta ecuación y de la ecuación (16.9) son idénticos, se concluye que

$$\boxed{\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \dot{S}_{G,\,\text{total}}} \tag{16.11}$$

Como la segunda ley de la termodinámica requiere que $\dot{S}_{G,\,\text{total}} \geq 0$, se deduce que $\dot{W}_{\text{perdido}} \geq 0$. Cuando un proceso es completamente reversible, se mantiene la igualdad y el trabajo perdido es cero. Para procesos irreversibles, se mantiene la desigualdad y el trabajo perdido, es decir, la energía que se vuelve inaccesible para trabajo, es positivo. El significado en ingeniería de este resultado es claro: Mientras mayor sea la irreversibilidad de un proceso, mayor la velocidad de producción de entropía y mayor la cantidad de energía que se hace inaccesible para trabajo. Así, toda irreversibilidad acarrea un precio.

Para el caso especial de una corriente única que fluye a través del volumen de control,

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = \dot{m} T_\sigma \Delta S - \dot{Q} \tag{16.12}$$

La división entre $\dot{m}$ da

$$W_{perdido} = T_\sigma \Delta S - Q \tag{16.13}$$

en donde la base es ahora una cantidad unitaria de fluido que fluye a través del volumen de control. Similarmente, para una corriente única, la ecuación (16.10) se convierte en

$$\dot{S}_{G,\,total} = \dot{m}\Delta S - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} \tag{16.14}$$

La división entre $\dot{m}$ nos proporciona una ecuación que se basa en una cantidad unitaria de fluido que fluye a través del volumen de control:

$$S_{G,\,total} = \Delta S - \frac{Q}{T_\sigma} \tag{16.15}$$

Las ecuaciones (16.13) y (16.16) se combinan, para una cantidad unitaria de fluido, para dar

$$W_{perdido} = T_\sigma S_{G,\,total} \tag{16.16}$$

De nuevo, como $S_{G,\,total} \geq 0$, se llega a la conclusión de que $W_{perdido} \geq 0$.

Ejemplo 16.4 ¿Cuál es el trabajo perdido asociado con el proceso de compresión del ejemplo (16.3)?

SOLUCIÓN Puesto que el proceso de compresión es adiabático, la ecuación (16.15) se reduce a

$$S_{G,\,total} = \Delta S$$

y la ecuación (16.16) se vuelve

$$W_{perdido} = T_\sigma \Delta S$$

en donde AS es el cambio de entropía del vapor como resultado de la compresión. Tomando este valor del ejemplo 16.3, se encuentra que

$$W_{perdido} = (300)(0.1421) = 42.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Este resultado también se obtiene de la ecuación (16.7), en donde los valores son los del ejemplo 16.3:

$$W_{perdido} = W_s - W_{ideal} = 284.5 - 241.9 = 42.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

16.3 Análisis termodinámico de procesos de flujo en estado uniforme

Muchos procesos consisten en varias etapas y los cálculos del trabajo perdido se hacen, entonces, separadamente para cada etapa. Por la ecuación (16.11),

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \dot{S}_{G,\,\text{total}}$$

Al sumar todas las etapas de un proceso, se tiene

$$\Sigma\,\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \Sigma\,\dot{S}_{G,\,\text{total}}$$

Si dividimos la primera ecuación entre la última, se tiene

$$\frac{\dot{W}_{\text{perdido}}}{\Sigma\,\dot{W}_{\text{perdido}}} = \frac{\dot{S}_{G,\,\text{total}}}{\Sigma\,\dot{S}_{G,\,\text{total}}}$$

Así, un análisis del trabajo perdido, hecho mediante el cálculo de la fracción que cada término individual de trabajo perdido representa del trabajo perdido total, es el mismo que un análisis de la velocidad de generación de entropía que se hace por la expresión de cada término individual de generación de entropía, como una fracción de la suma de todos los términos de generación de entropía.

Una alternativa al análisis del trabajo perdido o de generación de entropía es un análisis del trabajo. Para esto, se escribe la ecuación (16.8) como

$$\Sigma\,\dot{W}_{\text{perdido}} = \dot{W}_s - \dot{W}_{\text{ideal}} \qquad (16.17)$$

Para un proceso que requiere trabajo, todas estas cantidades de trabajo son positivas, y $\dot{W}_s > \dot{W}_{\text{ideal}}$. Por consiguiente, se escribe la ecuación precedente como

$$\boxed{\dot{W}_s = \dot{W}_{\text{ideal}} + \Sigma\ {*}\text{perdido}} \qquad (16.18)$$

Entonces, un análisis del trabajo expresa cada uno de los términos de trabajo individual en la suma que se encuentra a la derecha, como una fracción de $\dot{W}_s$.

Para un proceso de producción de trabajo, $\dot{W}_s$ y $\dot{W}_{\text{ideal}}$ son negativos, y $|\dot{W}_{\text{ideal}}| > |\dot{W}_s|$. Por consiguiente, la ecuación (16.17) se escribe mejor como

$$\boxed{|\dot{W}_{\text{ideal}}| = |\dot{W}_s| + \Sigma\,\dot{W}_{\text{perdido}}} \qquad (16.19)$$

Un análisis del trabajo expresa aquí que cada uno. de los términos individuales de trabajo ubicados a la derecha es una fracción de $|\dot{W}_{\text{ideal}}|$. No se puede llevar a cabo un análisis del trabajo en el caso donde un proceso es tan ineficiente que W_{ideal} es negativo, lo cual indica que el proceso debe producir trabajo; pero W_{ideal} es positivo, lo que indica que el proceso, en efecto, requiere trabajo. Siempre es posible un análisis del trabajo perdido o de generación de entropía.

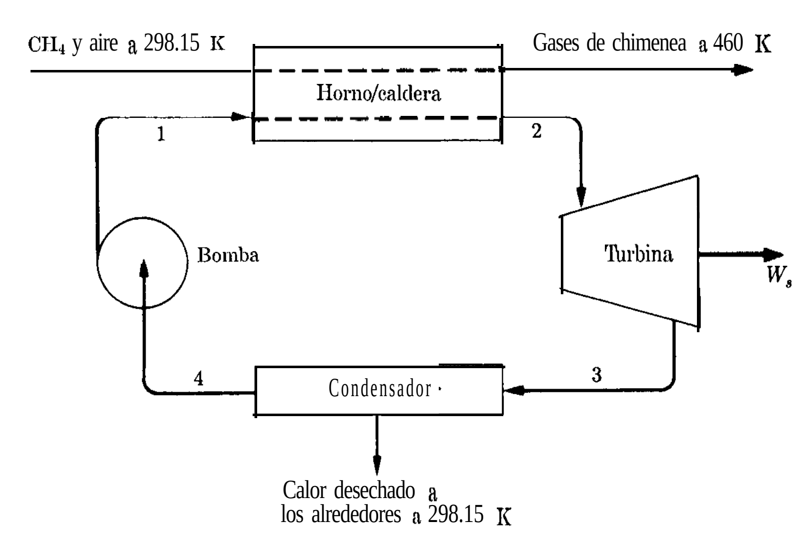


Figura 16.1: Ciclo de energía del ejemplo 16.5.

Ejemplo 16.5 Las condiciones de operación de una planta práctica de energía de vapor se describen en el ejemplo 8.1, partes *b*) y c). Además, el vapor se genera en una unidad de horno/caldera, en donde se quema completamente el metano para dar CO_2 y H_2O con 25% de exceso de aire. El gas de chimenea que sale del horno tiene una temperatura de 460 K, y $T_\sigma = 298.15$ K. Haga un análisis termodinámico de la planta de energía.

SOLUCIÓN En la figura 16.1 se muestra un diagrama de flujo de la planta de energía. Las condiciones y propiedades de los puntos clave en el ciclo de vapor, tomados del ejemplo 8.1, se enlistan en la tabla siguiente:

Punto	Estado del vapor	t/°C	P/kPa	H/kJ kg^{-1}	S/kJ kg^{-1} K^{-1}
1	Líquido subenfriado	45.83	8 600	203.4	0.6580
2	Vapor sobrecalentado	500	8 600	3 391.6	6.6858
3	Vapor húmedo, x = 0.9378	45.83	10	2 436.0	7.6846
4	Líquido saturado	45.83	10	191.8	0.6493

Como el vapor experimenta un proceso cíclico, los únicos cambios que se necesitan considerar para el cálculo del trabajo ideal son aquellos de los gases que pasan a través del horno. La reacción que ocurre es

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Para esta reacción, los datos de la tabla C.4 dan

$$\Delta H^\circ_{298} = -393\,509 + (2)(-241\,818) - (-74\,520) = -802\,625 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -394\,359 + (2)(-228\,572) - (-50\,460) = -801\,043 \text{ J}$$

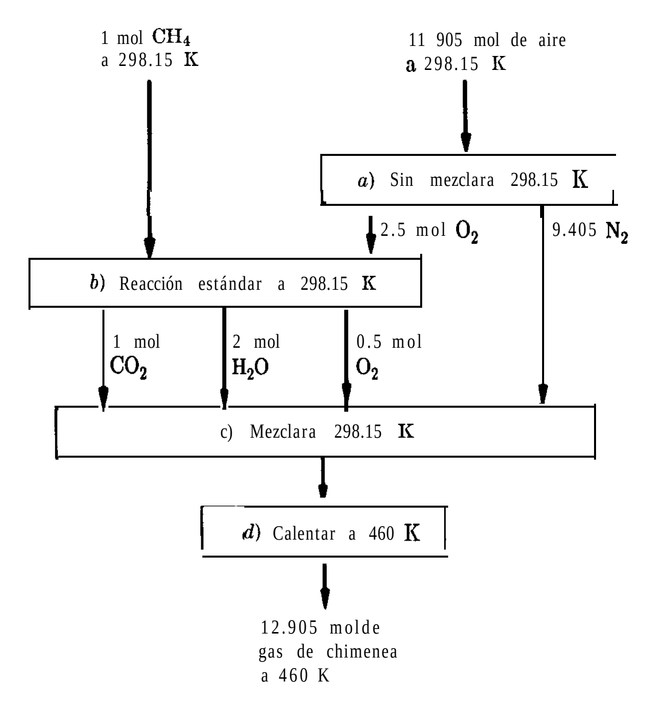


Figura 16.2: Trayectoria de cálculo para el proceso de combustión del ejemplo 16.5.

Además,

$$\Delta S^\circ_{298} = \frac{\Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{298}}{298.15} = -5.306 \text{ J K}^{-1}$$

Sobre la base de 1 mol de metano quemado con 25 por ciento de aire en exceso, el aire que entra al horno contiene

O_2:	(2)(1.25) = 2.5 mol
N_2:	(2.5)(79/21) = 9.405 mol
Total:	11.905 mol de aire

Después de la combustión completa del metano, el gas de chimenea contiene

CO_2:	1 mol	$y_{CO_2} = 0.0775$
H_2O:	2 mol	$y_{H_2O} = 0.1550$
O_2:	0.5 mol	$y_{O_2} = 0.0387$
N_2:	9.405 mol	$y_{N_2} = 0.7288$
lbtal:	12.905 mol de gas de chimenea	$\Sigma y_i = 1.0000$

El cambio de estado que ocurre en el horno es del metano y del aire a la presión atmosférica y 298.15 K, la temperatura de los alrededores, al gas de chimenea a la presión atmosférica y 460 K. Para calcular AH y AS para este cambio de estado, se ve la trayectoria que se muestra en la figura 16.2. Es razonable asumir que se comportan como gases ideales, y sobre esta base se calculan AH y AS para cada una de las cuatro etapas mostradas en la figura 16.2.

Etapa a: Para el aire no mezclado que entra, las ecuaciones (11.37) y (11.35) con cambio de signo dan

$$\Delta H_a = 0$$

AS, $= nR\sum_i y_i \ln y_i$

$$= (11.905)(8.314)(0.21 \ln 0.21 + 0.79 \ln 0.79)$$

$$= -50.870 \text{ J K}^{-1}$$

Etapa *b*: Para la reacción estándar a 298.15 K,

$$\Delta H_b = \Delta H^\circ_{298} = -802\ 625 \text{ J}$$

$\Delta S_b =$ AS,“,, $= -5.306$ J K^{-1}

Etapa c: Para mezclar y formar el gas de chimenea,

$$\Delta H_c = 0$$

$$\Delta S_c = -nR\sum_i y_i \ln y_i$$

$$= -(12.905)(8.314)(0.0775 \ln 0.0775 + 0.1550 \ln 0.1550 + 0.0387 \ln 0.0387 + 0.7288 \ln 0.7288)$$

$$= 90.510 \text{ J K}^{-1}$$

Etapa ***d:*** Para la etapa de calentamiento, las capacidades caloríficas medias entre 298.15 y 460 Kse calculan mediante las ecuaciones (4.8) y (5.17), con los datos de la tabla C.l. Los resultados en J mol^{-1} K^{-1} se resumen como signe:

	$\langle C_P \rangle_H$	$\langle C_P \rangle_S$
CO_2	41.649	41.377
H_2O	34.153	34.106
N_2	29.381	29.360
O_2	30.473	30.405

Se multiplica cada capacidad calorífica individual por el número de moles de las especies en el gas de chimenea y se suman para todas las especies. Esto da las capacidades caloríficas medias totales para los 12.905 mol de la mezcla:

$$\langle C^t_P \rangle_H = 401.520 \quad \text{y} \quad \langle C^t_P \rangle_S = 400.922 \text{ J K}^{-1}$$

Entonces,

$$\Delta H_d = \langle C_P^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1) = (401.520)(460 - 298.15) = 64\ 986\ \text{J}$$

Y

$$\Delta S_d = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} = 400.922\ \ln \frac{460}{298.15} = 173.852\ \text{J K}^{-1}$$

Para el proceso total sobre la base de 1 mol de CH_4 quemado,

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_i = 0 - 802\ 625 + 0 + 64\ 986 = -737\ 639\ \text{J}$$

o

$$\Delta H = -737.64\ \text{kJ}$$

Y

$$\Delta S = \Sigma \Delta S_i = -50.870 - 5.306 + 90.510 + 173.852 = 208.186\ \text{J K}^{-1}$$

o

$$\Delta S = 0.2082\ \text{kJ K}^{-1}$$

La velocidad de vapor que se encuentra en el ejemplo 8.1 es

$$\dot{m} = 84.75\ \text{kg s}^{-1}$$

Un balance de energía para la unidad del hornolcaldera, en donde el calor es transferido de los gases de combustión al vapor, permite el cálculo de la velocidad del metano que entra, $\dot{n}_{CH_4}$:

$$(84.75)(3\ 391.6 - 203.4) + \dot{n}_{CH_4}(-737.64) = 0$$

de donde

$$\dot{n}_{CH_4} = 366.30\ \text{mol s}^{-1}$$

El trabajo ideal para el proceso, dado por la ecuación (16.3), es

$$\dot{W}_{ideal} = 366.30[-737.64 - (298.15)(0.2082)] = -292.94 \times 10^3\ \text{kJ s-r}$$

o bien

$$\dot{W}_{ideal} = -292.94 \times 10^3\ \text{kW}$$

La velocidad de la generación de entropía en cada una de las cuatro unidades de la planta de energía se calcula por la ecuación (16.10), y el trabajo perdido, entonces, es dado por la ecuación (16.11).

Horno/caldera: Hemos asumido que no hay transferencia de calor del horno/caldera a los alrededores; por consiguiente, $Q = 0$. El término $\Delta(S\dot{m})_{cf}$ es sólo la suma de los cambios de entropía de las dos corrientes multiplicadas por sus velocidades:

$$\dot{S}_{G,\text{ total}} = (366.30)(0.2082) + (84.75)(6.6858 - 0.6580) = 587.12 \text{ kJ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

o bien

$$\dot{S}_{G,\text{ total}} = 587.12 \text{ kW K}^{-1}$$

Y

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \dot{S}_{G,\text{ total}} = (298.15)(587.12) = 175.05 \times 10^3 \text{ kW}$$

Turbina: Para la operación adiabática,

$$\dot{S}_{G,\text{ total}} = (84.75)(7.6846 - 6.6858) = 84.65 \text{ kW K}^{-1}$$

Y

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = (298.15)(84.65) = 25.24 \times 10^3 \text{ kW}$$

Condensador: El condensador transfiere calor del vapor que se condensa hacia los alrededores a 298.15 K, en una cantidad determinada en el ejemplo 8.1:

$$\dot{Q}(\text{condensador}) = -190.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

Así,

$$\dot{S}_{G,\text{ total}} = (84.75)(0.6493 - 7.6846) + \frac{190\,200}{298.15} = 41.69 \text{ kW K}^{-1}$$

Y

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = (298.15)(41.69) = 12.32 \times 10^3 \text{ kW}$$

Bomba: Dado que la bomba opera adiabáticamente,

$$\dot{S}_{G,\text{ total}} = (84.75)(0.6580 - 0.6493) = 0.74 \text{ kW K}^{-1}$$

Y

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = 0.22 \times 10^3 \text{ kW}$$

El análisis de la generación de entropía se hace como sigue:

	kW K^{-1}	Porcentaje de $\Sigma\ \dot{S}_{G,\ total}$
$\dot{S}_{G,\ total}$(horno/caldera)	587.12	82.2
$\dot{S}_{G,\ total}$(turbina)	84.65	11.9
$\dot{S}_{G,\ total}$(condensador)	41.69	5.8
$\dot{S}_{G,\ total}$(bomba)	0.74	0.1
$\Sigma\ S_{G,\ total}$	714.20	100.0

Un análisis de trabajo se lleva a cabo de acuerdo con la ecuación (16.19):

$$|\dot{W}_{ideal}| = |\dot{W}_s| + \Sigma\,\dot{W}_{perdido}$$

Los resultados de este análisis se muestran en la tabla siguiente:

	k W	Porcentaje de $|\dot{W}_{ideal}|$
$|\dot{W}_s|$ (del ejemplo 8.1)	80.00 X 10^3	27.3($=\eta_t$)
$\dot{W}_{perdido}$ (horno/caldera)	175.05 X 10^3	59.8
$\dot{W}_{perdido}$ (turbina)	25.24 X 10^3	8.6
$\dot{W}_{perdido}$ (condensador)	12.43 X 10^3	4.2
$W_{perdido}$ (bomba)	0.22 x 10^3	0.1
$|\dot{W}_{ideal}|$	292.94 x 10^3	100.0

La eficiencia termodinámica de la planta de energía es 27.3 por ciento, y la principal fuente de ineficiencia es el horno/caldera. El proceso de combustión mismo corresponde a la mayor parte de generación de entropía en esta unidad, y el resto es el resultado de la transferencia de calor por medio de diferencias finitas de temperatura.

Ejemplo 16.6 El metano es licuado en un sistema sencillo de Linde, como se muestra en la figura 16.3. El metano entra al compresor a 1 bar y 300 K, y después de la compresión a 60 bar es enfriado de nuevo a 300 K. El producto es metano líquido saturado a 1 bar. El metano no licuado, también a 1 bar, es regresado a través de un intercambiador de calor, en donde es calentado a 295 K por el metano a presión elevada. Se asume que hay una fuga de calor dentro del intercambiador de calor de 5 kJ por cada kilogramo de metano que entra al compresor. Las fugas de calor a otras partes del licuador se consideran despreciables. Haga un análisis termodinámico del proceso para una temperatura de los alrededores de T_σ = 300 K.

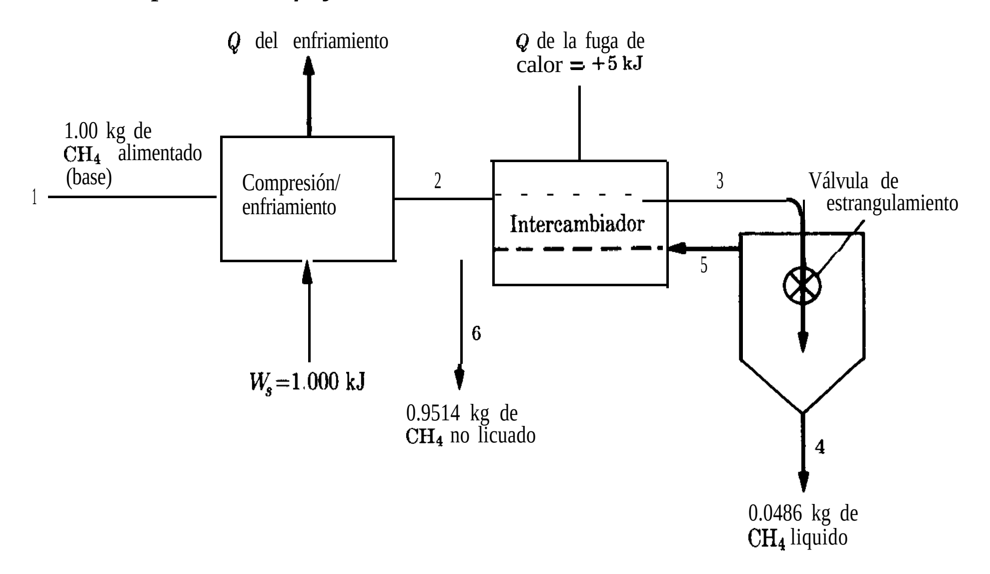


Figura 16.3: Sistema de licuefacción de Linde para el ejemplo 16.6.

SOLUCIÓN Se supone que la compresión del metano, de 1 a 60 bar, se lleva a cabo en una máquina de tres etapas con enfriamiento intermedio y posterior a 300 K y una eficiencia del compresor de 75 por ciento. El trabajo real de esta compresión se estima en 1000 kJ por kilogramo de metano. La fracción del metano que es licuado, z, se calcula por un balance de energía.

$$H_4 z + H_6(1-z) - H_2 = Q$$

en donde Q es la fuga de calor de los alrededores. La resolución para z da

$$z = \frac{H_6 - H_2 - Q}{H_6 - H_4} = \frac{1188.9 - 1140.0 - 5}{1188.9 - 285.4} = 0.0486$$

Este resultado se puede comparar con el valor de 0.0541 obtenido en el ejemplo 9.3 para las mismas condiciones de operación, pero sin fuga de calor. Las propiedades en los varios puntos clave del proceso, dados en la tabla siguiente, se pueden obtener como datos o se calculan por métodos estándar. Los datos son de Perry y Green.[1] La base de todos los cálculos es 1 kg de metano que entra en el proceso y todas las velocidades se expresan sobre esta base.

Punto	Estado del CH_4	T/K	P/bar	H/kJ kg^{-1}	S/kJ kg^{-1} K^{-1}
1	Vapor sobrecalentado	300.0	1	1 199.8	11.629
2	Vapor sobrecalentado	300.0	60	1 140.0	9.359
3	Vapor sobrecalentado	207.1	60	772.0	7.798
4	Líquido saturado	111.5	1	285.4	4.962
5	Vapor saturado	111.5	1	796.9	9.523
6	Vapor sobrecalentado	295.0	1	1 188.9	11.589

[1] R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, pp. 3-203, McGraw-Hill, Nueva York, 1984.

El trabajo ideal depende de todos lo cambios generales en el metano que pasa a través del licuador. La aplicación de la ecuación (16.2) da

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta(H\dot{m})_{cf} - T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{cf}$$
$$= [(0.0486)(285.4) + (0.9514)(1\,188.9) - 1\,199.81$$
$$-(300)[(0.0486)(4.962) + (0.9514)(11.589) - 11.6291$$
$$= 53.8 \text{ kJ}$$

La velocidad de generación de entropía y el trabajo perdido para cada una de las etapas individuales del proceso se calculan mediante las ecuaciones (16.10) y (16. ll).

La transferencia de calor para la etapa de compresión/enfriamiento se calcula mediante un balance de energía:

$$\dot{Q} = \Delta H - \dot{W}_s = (H_2 - H_1) - \dot{W}_s$$
$$= (1\,140.0 - 1\,199.8) - 1\,000 = -1\,059.8 \text{ kJ}$$

Entonces,

$$\dot{S}_{G,\text{ total}}(\text{compresión/enfriamiento}) = S_2 - S_1 - \frac{Q}{T_\sigma}$$

de la cual

$$\dot{S}_{G,\text{ total}}(\text{compresión/enfriamiento}) = 9.359 - 11.629 + \frac{1\,059.8}{300}$$
$$= 1.2627 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Y

$$\dot{W}_{\text{perdido}}(\text{compresión/enfriamiento}) = (300)(1.2627) = 378.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Para el intercambiador, con $\dot{Q}$ igual a la fuga de calor,

$$\dot{S}_{G,\text{ total}}(\text{intercambiador}) = (S_6 - S_5)(1 - z) + (S_3 - S_2)(1) - \frac{Q}{T_\sigma}$$

De donde,

$$\dot{S}_{G,\text{ total}}(\text{intercambiador}) = (11.589 - 9.523)(0.9514) + (7.798 - 9.359) - \frac{5}{300}$$
$$= 0.3879 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Y

$$\dot{W}_{\text{perdido}}(\text{intercambiador}) = (300)(0.3879) = 116.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Para el estrangulador y el separador, si asumimos una operación adiabática,

$$\dot{S}_{G,\ \text{total}}(\text{estrangulador}) = S_4 z + S_5(1 - z) - S_3$$
$$= (4.962)(0.0486) + (9.523)(0.9514) - 7.798$$
$$= 1.5033 \text{ kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Y

$$\dot{W}_{\text{perdido}}(\text{estrangulador}) = (300)(1.5033) = 451.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El análisis del proceso con respecto a la generación de entropía se muestra en la tabla siguiente:

	kJ kg^{-1} K^{-1}	Porcentaje de $\sum \dot{S}_{G,\text{total}}$
$\dot{S}_{G,\ \text{total}}$(compresión/enfriamiento)	1.2627	40.0
$\dot{S}_{G,\ \text{total}}$(intercambiador)	0.3879	12.3
$\dot{S}_{G,\ \text{total}}$(estrangulador)	1.5033	47.7
$\sum S_{G,\ \text{total}}$	3.1539	100.0

El análisis del trabajo, basado en la ecuación (16.18),

$$\dot{W}_s = \dot{W}_{\text{ideal}} + \sum \dot{W}_{\text{perdido}}$$

se muestra en la tabla siguiente:

	kW kg^{-1}	Porcentaje de $\dot{W}_s$
$\dot{W}_{\text{ideal}}$	53.8	5.4$(=\eta_t)$
$\dot{W}_{\text{perdido}}$(compresión/enfriamiento)	378.8	37.9
W_{perdido}(intercambiador)	116.4	11.6
$\dot{W}_{\text{perdido}}$(estrangulador)	451.0	45.1
$\dot{W}_s$	1 000.0	100.0

La mayor pérdida ocurre en la etapa de estrangulamiento. La eliminación de este proceso altamente irreversible, en favor de una turbina, da como resultado un incremento considerable en la eficiencia.

A partir del punto de vista de la conservación de energía, la eficiencia termodinámica de un proceso debe ser lo más alta posible, y la generación de entropía o trabajo perdido lo más bajo posible. El diseño final depende en gran parte de consideraciones económicas, y el costo de la energía es un factor de importancia. El análisis termodinámico de un proceso específico muestra las localizaciones de las ineficiencias principales y, de aquí, las piezas del equipo o etapas en el proceso que deben alterarse o remplazarse ventajosamente. Sin embargo, esta clase de análisis no da la clave con respecto a la naturaleza de los cambios que se deben hacer. Solamente muestra que en el diseño actual hay un desperdicio de energía y que puede mejorarse. Una función del ingeniero químico es tratar de diseñar un proceso mejor y usar el ingenio para conservar bajos los costos de operación, así como los gastos de capital. Desde luego, cada proceso nuevamente diseñado debe ser analizado para determinar qué mejoras se han hecho.

PROBLEMAS

16.1. Determine la cantidad máxima de trabajo que se puede obtener en un proceso de flujo a partir de 1 kg de vapor a 3 000 kPa y 450°C, para condiciones de los alrededores de 300 K y 101.33 kPa.

16.2. El agua líquida a 325 K y 8 000 kPa fluye en una caldera a la velocidad de 10 kg s^{-1} y es vaporizada, produciendo vapor saturado a 8 000 kPa. ¿Cuál es la fracción máxima del calor añadido al agua en la caldera que se puede convertir en trabajo, en un proceso cuyo producto es agua bajo las condiciones iniciales, si $T_\sigma = 300$ K? ¿Qué le sucede al resto del calor? ¿Cuál es la velocidad de cambio de entropía en los alrededores como resultado del proceso de producción de trabajo? ¿En el sistema? ¿En total?

16.3. Suponga que el calor añadido al agua en la caldera, en el problema 16.2, proviene de un horno a la temperatura de 600°C. ¿Cuál es la velocidad total de generación de entropía com resultado del proceso de calentamiento? ¿Cuál es el $W_{perdido}$?

16.4. ¿Cuál es la velocidad de trabajo ideal para el proceso de expansión del ejemplo 7.10? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica del proceso? ¿Cuál es la velocidad de generación de entropía, $\dot{S}_{G,\ total}$? ¿Cuál es el $W_{perdido}$? Tome $T_\sigma = 300$ K.

16.5. ¿Cuál es el trabajo ideal para el proceso de compresión del ejemplo 7.13? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica del proceso? ¿Cuál es $S_{G,\ total}$? ¿Cuál es el $W_{perdido}$? Tome T_σ = 293.15 K.

16.6. ¿Cuál es el trabajo ideal para el proceso de bombeo del ejemplo 7.14? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica del proceso? ¿Cuál es $S_{G,total}$? ¿Cuál el $W_{perdido}$? Tome $T_\sigma = 300$ K.

16.7. ¿Cuál es el trabajo ideal para la separación de una mezcla equimolar de metano y etano, a 175°C y 3 bar, en un proceso de flujo uniforme en corrientes de producto de los gases puros, a 35°C y 1 bar, si $T_\sigma = 300$ K?

16.8. ¿Cuál es el trabajo que se requiere para la separación de aire (21% mol de oxígeno y 79% mol de nitrógeno) a 25°C y 1 bar, en un proceso de flujo uniforme en corrientes de producto de oxígeno y nitrógeno puros, también a 25°C y 1 bar, si la eficiencia termodinámica del proceso es 5 por ciento y si $T_\sigma = 300$ K?

16.9. Un gas ideal a 2 500 kPa es estrangulado adiabáticamente a 150 kPa, a la velocidad de 20 mol s^{-1}. Determine $S_{G,\ total}$ y $W_{perdido}$, si $T_\sigma = 300$ K.

16.10. Un sistema de refrigeración enfría una solución de salmuera de 25°C a –15°C, a la velocidad de 20 kg s^{-1}. El calor se desecha a la atmósfera a la temperatura de 30°C. ¿Cuál es el requerimiento de energía si la eficiencia termodinámica del sistema es 0.27% El calor específico de la salmuera es 3.5 kJ kg^{-1} $°C^{-1}$.

16.11. Una planta de hielo produce 0.5 kg s^{-1} de hielo escarchado a 0°C, a partir de agua a 20°C *(T,),* en un proceso continuo. Si el calor latente de fusión del agua es 333.4 kJ kg^{-1} y si la eficiencia termodinámica del proceso es 32%, Qcuál es el requerimiento de energía de la planta?

16.12. El gas de emisión de motores de combustión interna a 400°C y 1 bar, fluye a la velocidad de 125 mol s^{-1} a una caldera de calor de desperdicio, en donde SC genera vapor saturado a una presión de 1200 kPa. El agua entra a la caldera a 20°C (T_σ), y los gases de las emisiones se enfrían hasta unos 10°C de la temperatura del vapor. La capacidad calorífica de los gases de emisión es $C_P/R = 3.34 + 1.12 \times 10^{-3}\ T$, en donde T está en kelvins. El vapor fluye a una turbina adiabática de la cual sale a una presión de 25 kPa. Si la eficiencia de la turbina, η, es 72%,

a) ¿Cuál es el $\dot{W}_s$, el rendimiento de energía de la turbina?

b) ¿Cuál es la eficiencia termodinámica de la combinación caldera/turbina?

c) Determine $\dot{S}_{G,total}$ para la caldera y para la turbina.

d) Exprese $\dot{W}_{perdido}$ (caldera) y $\dot{W}_{perdido}$ (turbina) como fracciones de $|\dot{W}_{ideal}|$, el trabajo ideal del proceso.

16.13. Considere la transferencia directa de calor de una reserva de calor, a T_1, a otra reserva de calor, a T_2, en donde $T_1 > T_2 > T_\sigma$. No es obvio por qué la pérdida de trabajo en este proceso debe depender de T_σ, la temperatura de los alrededores, porque éstos no están comprendidos en el proceso real de transferencia de calor. Por medio del uso apropiado de la fórmula de la máquina de Carnot, demuestre, para la transferencia de una cantidad de calor igual a $|Q|$, que

$$W_{perdido} = T_\sigma |Q| \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} = T_\sigma S_{G,\ total}$$

16.14. Un inventor ha desarrollado un proceso complicado para hacer disponible calor en forma continua a una temperatura elevada. El vapor saturado a 100°C es la única fuente de energía. Asumiendo que hay abundancia de agua de enfriamiento a 0°C, Qcuál es el nivel máximo de temperatura al cual es disponible una cantidad de calor de 2 000 kJ por cada kilogramo de vapor que fluye en cl proceso?

16.15. Una planta se surte de agua a 70 (“F), la enfría a 32 (°F) y la congela a esta temperatura, produciendo 1 $(lb_m)(s)^{-1}$ de hielo. El calor SC deshecha a 70 (°F). El calor de fusión del agua es 143.3 $(Btu)(lb_m)^{-1}$.

a) ¿Cuál es el W_{ideal} para el proceso?

b) ¿Cuál es el requerimiento de energía de una sola bomba de calor dc Carnot que opera entre 32 y 70(°F)? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica de este proceso? ¿Cuáles son sus características irreversibles?

c) ¿Cuál es el requerimiento de energía, si se usa un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor de tetrafluoroetano? Aquí, ideal significa compresión isentrópica, velocidad infinita de enfriamiento de agua en el condensador y mínimas fuerzas de conducción de transferencia de calor, en el evaporador y condensador, de 0(°F). ¿Cuál es la eficiencia termodinámica de este proceso? ¿Cuáles son sus características irreversibles?

d) ¿Cuál es el requerimiento de energía de un ciclo de compresión de vapor de tetrafluoroetano para el cual la eficiencia del compresor es 75%, las diferencias mínimas de temperatura en el evaporador y el condensador son 8(°F) y la elevación de temperatura del agua de enfriamiento en el condensador es 20(°F). Haga un análisis termodinámico de este proceso.

16.16. Considere un proceso de flujo uniforme en el cual tiene lugar la siguiente reacción en fase gaseosa: $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$. Los alrededores están a 300 K.

a) ¿Cuál es el W_{ideal} cuando los reactantes entran al proceso como monóxido de carbono puro y como aire que contiene la cantidad estequiométrica de oxígeno, ambos a 25°C y 1 bar, y los productos de la combustión completa dejan el proceso en las mismas condiciones?

b) El proceso global es exactamente el mismo como en a). Sin embargo, ahora se especifica que el CO es quemado en un reactor adiabático a 1 bar. ¿Cuál es el W_{ideal} para el proceso de enfriamiento de los gases de la chimenea hasta 25°C? ¿Cuál es la característica irreversible del proceso global? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica? ¿Qué ha aumentado en entropía? ¿En cuánto?

16.17. Una planta química tiene disponible vapor saturado a 2 700 kPa, pero debido a un cambio de proceso tiene poco uso el vapor a esta presión. Más bien, se requiere vapor a 1 000 kPa. También hay disponible vapor de emisión saturado a 275 kPa. Una sugerencia es que el vapor a 275 kPa sea comprimido a 1 000 kPa, usando todo el trabajo de expansión del vapor de 2 700 kPa a 1 000 kPa. Entonces, serían mezcladas las do8 corrientes a 1 000 kPa. Determine las velocidades a las cuales se debe suministrar el vapor a cada presión inicial para proporcionar suficiente vapor a 1 000 kPa, a fin de que después de su condensación a líquido saturado, libere una cantidad de 300 $kJ\ s^{-1}$ de calor.

a) Si el proceso se lleva a cabo de modo completamente reversible.

b) Si el vapor a la presión más elevada se expande en una turbina con eficiencia de 78%, y el vapor a presión más baja se comprime en una máquina con eficiencia de 75%. Haga un análisis termodinámico de este proceso.

16.18. Haga un análisis termodinámico del ciclo de refrigeración del ejemplo 9.1c).

16.19. Haga un análisis termodinámico del ciclo de refrigeración descrito en una de las partes del problema 9.3. Asuma que el efecto de refrigeración mantiene una reserva de calor a una temperatura de 10 (“F) por arriba de la temperatura de evaporación y que T_σ es 10(°F) menor que la temperatura de condensación.

16.20. Haga un análisis termodinámico del ciclo de refrigeración que se describe en el primer párrafo del problema 9.6. Asuma que el efecto de refrigeración mantiene una reserva de calor auna temperatura de 10(°F) por arriba de la temperatura de evaporación y que T_σ es 10(°F) menor que la temperatura de condensación.

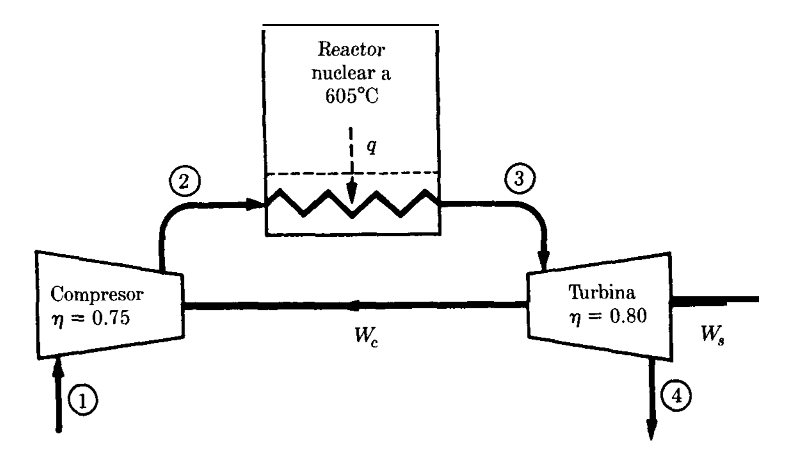


Figura P16.22

Alrededores a 300 K
Q
Condensador
5
6
Compresor
η = 75%
W_s
Bomba
w_s
7
4
Válvula de
estrangulamiento
3
2
1
Separador
Agua de alimentación
8
Bomba
w_s
9
Agua enfriada

Figura P16.24

16.21. Una solución coloidal entra a un evaporador de simple efecto a 100°C. El agua es vaporizada de la solución, produciendo una solución más concentrada y 0.5 kg s^{-1} de vapor a 100°C. Este vapor es comprimido y enviado a los serpentines de calentamiento del evaporador para suministrar el calor requerido para su operación. Para una fuerza impulsora mínima de 10°C para la transferencia de calor a través de los serpentines del evaporador, para una eficiencia del compresor de 75% y para su operación adiabática, ¿cuál es el estado de la corriente que sale de los serpentines de calentamiento del evaporador? Para una temperatura de los alrededores de 300 K, haga un análisis termodinámico del proceso.

16.22. Una planta elemental de energía de turbina de gas impulsada por energía nuclear opera como se muestra en la figura P16.22. El aire que entra en el punto 1 es comprimido adiabáticamente al punto 2, calentado a presión constante entre los puntos 2 y 3, expandido adiabáticamente del punto 3 al punto 4. Las condiciones que se especifican son:

Punto 1: $t = 30°C$, $P = 1$ (atm)

Punto 2: $P = 5$(atm)

Punto 3: $t = 575°C$, $P = 5$(atm)

Punto 4: $P = 1$(atm)

El trabajo para impulsar el compresor W_c proviene de la turbina, y el trabajo adicional de la turbina W_s es el rendimiento neto de trabajo de la planta de energía. Las eficiencias del compresor y de la turbina se dan en la figura. Suponga que el aire es un gas ideal para el cual $C_P = (7/2)R$. Incluyendo el reactor nuclear como parte del sistema y tratándolo como una reserva de calor a 650°C, haga un análisis termodinámico del proceso, $T_\sigma = 293.15$ K.

16.23. Haga un análisis termodinámico del proceso que se describe en el problema 8.7. Tome la temperatura de los alrededores como 80(°F).

16.24. En la figura P16.24 se muestra un proceso que lleva a cabo el enfriamiento de 0.5 kg s^{-1} de agua, de 26 a 4°C. El agua actúa como su propio refrigerante por medio de un serpentín de reciclado. El compresor (bomba de vacío) mantiene una presión de succión en el punto 4, de modo tal que la temperatura de saturación en el separador es de 4°C, y descarga en el punto 5 a la presión de 6 kPa. El compresor opera adiabáticamente, con una eficiencia de 75%. El condensador descarga agua líquida saturada a 6 kPa. Haga un análisis termodinámico del proceso, considerando que consiste en las partes siguientes:

a) Puntos 6 y 1 a puntos 4 y 9.

b) Punto 4 al punto 5

c) Punto 5 al punto 6.

Además del condensador, el proceso se puede asumir adiabático.

APÉNDICE A

FACTORES DE CONVERSIÓN Y VALORES DE LA CONSTANTE DE LOS GASES

Debido a que los libros estándar de referencia contienen datos en diversas unidades, se incluyen las tablas A.l y A.2 para ayudar a la conversión de los valores de un conjunto de unidades a otro. Aquellas unidades que no tienen conexión con el sistema SI se encierran entre paréntesis. Se notan las definiciones siguientes:

(ft) ≡ pie definido por E.U.A. ≡ 3.048 X 10^{-1} m
(in) ≡ pulgada definida por E.U.A. ≡ 2.54 X 10^{-2} m
(Ib,) ≡ libra musa definida por E.U.A. (sistema de peso inglés)
≡ 4.5359237 X 10^{-1} kg
(lbf) ≡ fuerza para acelerar 1 (Ib,) por 32.1740 (ft)s^{-2}
(atm) ≡ presión atmosférica estándar ≡ 101 325 Pa
(psia) ≡ presión absoluta de libras *fuerza* por pulgada cuadrada
(torr) ≡ presión ejercida por 1 mm de mercurio a 0°C y gravedad estándar
(cal) ≡ caloría termodinámica
(Btu) ≡ unidad térmica británica de la tabla de vapor internacional
(lb mol) ≡ masa en libras masa con valor numérico igual a la masa molar
(R) ≡ temperatura absoluta en Rankines

Los factores de conversión de la tabla A. 1 se refieren a una sola unidad básica o derivada del sistema SI. Las conversiones entre otros pares de unidades para una magnitud dada se hacen como en el ejemplo siguiente:

$$1 \text{ bar} = 0.986923 \text{ (atm)} = 750.061 \text{ (torr)}$$

así

$$1 \text{ (atm)} = \frac{750.061}{0.986923} = 760.00 \text{ (torr)}$$

Tabla A.1: Factores de conversión

Magnitud	Conversión
Longitud	1 m = 100 cm = 3.28084 (ft) = 39.3701 (in)
Masa	1 kg = 10^3 g = 2.20462 (Ib,)
Fuerza	1 N = 1 kg m s^{-2} = 10^5 (dina) = 0.224809 (lb_f)
Presión	1 bar = 10^5 kg m^{-1} s^{-2} = 10^5 N m^{-2} = 10^5 Pa = 10^2 kPa = 10^6 (dina) cm^{-2} = 0.986923(atm) = 14.5038(psia) = 750.061(torr)
Volumen	1 m^3 = 10^6 cm^3 = 35.3147$(ft)^3$
Densidad	1 g cm^{-3} = 10^3 kg m^{-3} = 62.4278(lb_m)$(ft)^{-3}$
Energía	1 J = 1 kg m^2 s^{-2} = 1 N m = 1 m^3 Pa = 10^{-5} m^3 bar = 10 cm^3 bar = 9.86923 cm^3 (atm) = 10^7(dina) cm = 10^7(erg) = 0.239006(cal) = 5.12197 X $10^{-3}$$(ft)^3$(psia) = 0.737562(ft)($lb_f$) = 9.47831 X 10^{-4}(Btu)
Potencia	1 kW = 10^3 W = 10^3 kg m^2 s^{-3} = 10^3 J s^{-1} = 239.006(cal) s^{-1} = 737.562(ft)(lb_f) s^{-1} = 0.947831(Btu) s^{-1} = 1.34102(hp)

Tabla A.2: Valores de la constante universal de los gasas

R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1} = 8.314 m^3 Pa mol^{-1} K^{-1}
= 83.14 cm^3 bar mol^{-1} K^{-1} = 8 314 cm^3 kPa mol^{-1} K^{-1}
= 82.06 cm^3 (atm) mol^{-1} K^{-1} = 62 356 cm^3 (torr) mol^{-1} K^{-1}
= 1.987 (cal) mol^{-1} K^{-1} = 1.986 (Btu)$(lb\ mol)^{-1}$$(R)^{-1}$
= 0.7302 $(ft)^3$(atm)$(lb\ mol)^{-1}$$(R)^{-1}$ = 10.73 $(ft)^3$ (psia)$(lb\ mol)^{-1}$$(R)^{-1}$
= 1 545 (ft)(lb_f)$(lb\ mol)^{-1}$$(R)^{-1}$

APÉNDICE B

PROPIEDADES DE ESPECIES PURAS

Aquí se han enlistado valores para varias especies químicas para la masa molar (peso molecular), factor acéntrico ω, temperatura crítica T_c, presión crítica P_c, factor de compresibilidad crítica Z_c, volumen molar crítico V_c y punto de ebullición normal T_n. Recopilados del Proyecto 801, DIPPR®, Instituto de Diseño para Datos de Propiedades Físicas del Instituto Americano de Ingenieros Químicos (AIChE) y reproducidos con permiso. La recopilación de los datos completos está publicada por T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul y C. C. Stebbins, ***Physical and Thwmodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation,*** Taylor & Francis, Bristol, PA, 1 405 sustancias químicas existentes, 1995. Se incluyen valores para 26 constantes físicas, así como valores recuperados de parámetros en las ecuaciones para la dependencia con respecto a la temperatura de 13 propiedades termodinámicas y de transporte.

Versiones electrónicas de los mismos autores incluyen:

- ***DIPPR® Data Compilation of Pure Compound Properties,*** ASCII Files, National Institute of Science and lbchnology, Standard Reference Data, Gaithersburg, MD, 1 458 sustancias químicas existentes, 1995
- ***DIPPR® Data Compilation, Student DIPPR Database,*** Versión PC-DOS, National Institute of Science and Technology, Standard Reference Data, Gaithersburg, MD, 100 sustancias químicas comunes para fines de enseñanza, 1995.

Tabla B.l: Propiedades de especies puras

	Masa molar	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c cm^3 mol^{-1}	T_n/K
Metano	16.043	0.012	190.6	45.99	0.286	98.6	111.4
Etano	30.070	0.100	305.3	48.72	0.279	145.5	184.6
Propano	44.097	0.152	369.8	42.48	0.276	200.0	231.1
n-Butano	58.123	0.200	425.1	37.96	0.274	255.	272.7
n-Pentano	72.150	0.252	469.7	33.70	0.270	313.	309.2
n-Hexano	86.177	0.301	507.6	30.25	0.266	371.	341.9
n-Heptano	100.204	0.350	540.2	27.40	0.261	428.	371.6
n-Octano	114.231	0.400	568.7	24.90	0.256	486.	398.8
n-Nonano	128.258	0.444	594.6	22.90	0.252	544.	424.0
n-Decano	142.285	0.492	617.7	21.10	0.247	600.	447.3
Isobutano	58.123	0.181	408.1	36.48	0.282	262.7	261.4
Isoctano	114.231	0.302	544.0	25.68	0.266	468.	372.4
Ciclopentano	70.134	0.196	511.8	45.02	0.273	258.	322.4
Ciclohexano	84.161	0.210	553.6	40.73	0.273	308.	353.9
Metilciclopentano	84.161	0.230	532.8	37.85	0.272	319.	345.0
Metilciclohexano	98.188	0.235	572.2	34.71	0.269	368.	374.1
Etileno	28.054	0.087	282.3	50.40	0.281	131.	169.4
Propileno	42.081	0.140	365.6	46.65	0.289	188.4	225.5
l-Buteno	56.108	0.191	420.0	40.43	0.277	239.3	266.9
cis-2-Buteno	56.108	0.205	435.6	42.43	0.273	233.8	276.9
trans-2-Buteno	56.108	0.218	428.6	41.00	0.275	237.7	274.0
1-Hexeno	84.161	0.280	504.0	31.40	0.265	354.	336.3
Isobutileno	56.108	0.194	417.9	40.00	0.275	238.9	266.3
1,3-Butadieno	54.092	0.190	425.2	42.77	0.267	220.4	268.7
Ciclohexeno	82.145	0.212	560.4	43.50	0.272	291.	356.1
Acetileno	26.038	0.187	308.3	61.39	0.271	113.	189.4
Benceno	78.114	0.210	562.2	48.98	0.271	259.	353.2
Tolueno	92.141	0.262	591.8	41.06	0.264	316.	383.8
Etilbenceno	106.167	0.303	617.2	36.06	0.263	374.	409.4
Cumeno	120.194	0.326	631.1	32.09	0.261	427.	425.6
o-Xileno	106.167	0.310	630.3	37.34	0.263	369.	417.6
m-Xileno	106.167	0.326	617.1	35.36	0.259	376.	412.3
p-Xileno	106.167	0.322	616.2	35.11	0.260	379.	411.5
Estireno	104.152	0.297	636.0	38.40	0.256	352.	418.3
Naftaleno	128.174	0.302	748.4	40.51	0.269	413.	
Bifenilo	154.211	0.365	789.3	38.50	0.295	502.	528.2
Formaldehído	30.026	0.282	408.0	65.90	0.223	115.	154.1
Acetaldehído	44.053	0.291	466.0	55.50	0.221	154.	294.0
Acetato de metilo	74.079	0.331	506.6	47.50	0.257	228.	330.1
Acetato de etilo	88.106	0.366	523.3	38.80	0.255	286.	350.2
Acetona	58.080	0.307	508.2	47.01	0.233	209.	329.4
Metil etil cetona	72.107	0.323	535.5	41.50	0.249	267.	352.8
Éter dietílico	74.123	0.281	466.7	36.40	0.263	280.	307.6
Éter metil t-butílico	88.150	0.266	497.1	34.30	0.273	329.	328.4

Tabla B.l: Propiedades de especies puras (Continuación)

	Masa molar	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c $cm^3\ mol^{-1}$	T_n/K
Metano1	32.042	0.564	512.6	80.97	0.224	118.	337.9
Etanol	46.069	0.645	513.9	61.48	0.240	167.	351.4
l-Propano1	60.096	0.622	536.8	51.75	0.254	219.	370.4
l-Butano1	74.123	0.594	563.1	44.23	0.260	275.	390.8
1-Hexanol	102.177	0.579	611.4	35.10	0.263	381.	430.6
2-Propanol	60.096	0.668	508.3	47.62	0.248	220.	355.4
Penol	94.113	0.444	694.3	61.30	0.243	229.	455.0
Etilenglicol	62.068	0.487	719.7	77.00	0.246	191.0	470.5
Ácido acético	60.053	0.467	592.0	57.86	0.211	179.7	391.1
Ácido n-butírico	88.106	0.681	615.7	40.64	0.232	291.7	436.4
Ácido benzoico	122.123	0.603	751.0	44.70	0.246	344.	522.4
Acetonitrilo	41.053	0.338	545.5	48.30	0.184	173.	354.8
Metilamina	31.057	0.281	430.1	74.60	0.321	154.	266.8
Etilamina	45.084	0.285	456.2	56.20	0.307	207.	289.7
Nitrometano	61.040	0.348	588.2	63.10	0.223	173.	374.4
Tetracloruro de carbono	153.822	0.193	556.4	45.60	0.272	276.	349.8
Cloroformo	119.377	0.222	536.4	54.72	0.293	239.	334.3
Diclorometano	84.932	0.199	510.0	60.80	0.265	185.	312.9
Cloruro de metilo	50.488	0.153	416.3	66.80	0.276	143.	249.1
Cloruro de etilo	64.514	0.190	460.4	52.70	0.275	200.	285.4
Clorobenceno	112.558	0.250	632.4	45.20	0.265	308.	404.9
Argón	39.948	0.000	150.9	48.98	0.291	74.6	87.3
Kriptón	83.800	0.000	209.4	55.02	0.288	91.2	119.8
Xenón	165.03	0.000	289.7	58.40	0.286	118.0	165.0
Helio 4	4.003	-0.390	5.2	2.28	0.302	57.3	4.2
Hidrógeno	2.016	-0.216	33.19	13.13	0.305	64.1	20.4
Oxígeno	31.999	0.022	154.6	50.43	0.288	73.4	90.2
Nitrógeno	28.014	0.038	126.2	34.00	0.289	89.2	77.3
Cloro	70.905	0.069	417.2	77.10	0.265	124.	239.1
Monóxido de carbono	28.010	0.048	132.9	34.99	0.299	93.4	81.7
Dióxido de carbono	44.010	0.224	304.2	73.83	0.274	94.0	
Disulfuro de carbono	76.143	0.111	552.0	79.00	0.275	160.	319.4
Sulfuro de hidrógeno	34.082	0.094	373.5	89.63	0.284	98.5	212.8
Dióxido de azufre	64.065	0.245	430.8	78.84	0.269	122.	263.1
Trióxido de azufre	80.064	0.424	490.9	82.10	0.255	127.	317.9
Óxido nítrico(NO)	30.006	0.583	180.2	64.80	0.251	58.0	121.4
Óxido nitroso(N_2O)	44.013	0.141	309.6	72.45	0.274	97.4	184.7
Cloruro de hidrógeno	36.461	0.132	324.7	83.10	0.249	81.	188.2
Cianuro de hidrógeno	27.026	0.410	456.7	53.90	0.197	139.	298.9
Agua	18.015	0.345	647.1	220.55	0.229	55.9	373.2
Amoniaco	17.031	0.253	405.7	112.80	0.242	72.5	239.7
Ácido nítrico	63.013	0.714	520.0	68.90	0.231	145.	356.2
Ácido sulfúrico	98.080	. . .	924.0	64.00	0.147	177.	610.0

APÉNDICE C

CAPACIDADES CALORÍFICAS Y CAMBIOS DE PROPIEDADES DE FORMACIÓN

Tabla C.1 Capacidades caloríficas de gases en el estado de gas ideal

Tabla C.2 Capacidades caloríficas de sólidos

Tabla C.3 Capacidades caloríficas de líquidos

Tabla C.4 Entalpías estándar y energías de Gibbs de formación a 298.15 K

Tabla C.l: Capacidades **caloríficas** de gases en estado de gas **ideal**[†]

Constantes enlaecuación $C_P^{gi}/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ T (kelvins) de 298 a $T_{máx}$

Especie química		$T_{máx}$	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$
Parafinas:						
Metano	CH_4	1500	1.702	9.081	-2.164	
Etano	C_2H_6	1500	1.131	19.225	-5.561	
Propano	C_3H_8	1500	1.213	28.785	-8.824	
n-Butano	C_4H_{10}	1500	1.935	36.915	-11.402	
iso-Butano	C_4H_{10}	1500	1.677	37.853	-11.945	
n-Pentano	C_5H_{12}	1500	2.464	45.351	-14.111	
n-Hexano	C_6H_{14}	1500	3.025	53.722	-16.791	
n-Heptano	C_7H_{16}	1500	3.570	62.127	-19.486	
n-Octano	C_8H_{18}	1500	8.163	70.567	-22.208	
1-Alquenos:						
Etileno	C_2H_4	1500	1.424	14.394	-4.392	
Propileno	C_3H_6	1500	1.637	22.706	-6.915	
l-Buteno	C_4H_8	1500	1.967	31.630	-9.873	
l-Penteno	C_5H_{10}	1500	2.691	39.753	-12.447	
1-Hexeno	C_6H_{12}	1500	3.220	48.189	-15.157	
1-Hepteno	C_7H_{14}	1500	3.768	56.588	-17.847	
1-Octeno	C_8H_{16}	1500	4.324	64.960	-20.521	
Sustancias orgánicas misceláneas:						
Acetaldehído	C_2H_4O	1000	1.693	17.978	-6.158	
Acetileno	C_2H_2	1500	6.132	1.952	...	-1.299
Benceno	C_6H_6	1500	-0.206	39.064	-13.301	
1,3-Butadieno	C_4H_6	1500	2.734	26.786	-8.882	
Ciclohexano	C_6H_{12}	1500	-3.876	63.249	-20.928	
Etanol	C_2H_6O	1500	3.518	20.001	-6.002	
Etilbenceno	C_8H_{10}	1500	1.124	55.380	-18.476	
Óxido de etileno	C_2H_4O	1000	-0.385	23.463	-9.296	
Formaldehído	CH20	1500	2.264	7.022	-1.877	
Metano1	CH40	1500	2.211	12.216	-3.450	
Tolueno	C_7H_8	1500	0.290	47.052	-15.716	
Estireno	C_8H_8	1500	2.050	50.192	-16.662	
Sustancias inorgánicas misceláneas:						
Aire		2000	3.355	0.575	......	-0.016
Amoniaco	NH_3	1800	3.578	3.020	......	-0.186
Bromo	Br_2	3000	4.493	0.056	......	-0.154
Monóxido de carbono	c o	2500	3.376	0.557	......	-0.031
Dióxido de carbono	CO_2	2000	5.457	1.045	......	-1.157
Disulfuro de carbono	CS_2	1800	6.311	0.805	......	4.906
Cloro	Cl_2	3000	4.442	0.089	......	-0.344
Hidrógeno	H_2	3000	3.249	0.422	......	0.083
Sulfuro dc hidrógeno	H_2S	2300	3.931	1.490	......	-0.232
Cloruro de hidrógeno	HCI	2000	3.156	0.623	......	0.151
Cianuro de hidrógeno	HCN	2500	4.736	1.359	......	-0.725
Nitrógeno	N_2	2000	3.280	0.593	......	0.040
Óxido nitroso	N_2O	2000	5.328	1.214	......	-0.928
Óxido nítrico	N O	2000	3.387	0.629	......	0.014
Dióxido de nitrógeno	NO_2	2000	4.982	1.195	......	-0.792
Tetróxido de dinitrógeno	N_2O_4	2000	11.660	2.257	......	-2.787
Oxigeno	O_2	2000	3.639	0.506	......	-0.227
Dióxido de azufre	SO_2	2000	5.699	0.801	......	-1.015
Trióxido de azufre	SO_3	2000	8.060	1.056	......	-2.028
Agua	H_2O	2000	3.470	1.450	.	0.121

[†]Seleccionado de H. M. Spencer, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 2152-2154, 1948; K. K. Kelley, U.S. *Bur. Mines Bull. 584*, 1960; L. B. Pankratz, *U.S. Bur. Mines Bull. 672*, 1982.

Tabla C.2: Capacidades caloríficas de sólidos†

Constantes para la ecuación $C_P/R = A + BT + DT^{-2}$
T(kelvins) de 298 K a $T_{máx}$

Especie química	$T_{máx}$	A	$10^3\,B$	$10^{-5}\,D$
CaO	2000	6.104	0.443	-1.047
$CaCO_3$	1200	12.572	2.637	-3.120
$Ca(OH)_2$	700	9.597	5.435	
CaC_2	720	8.254	1.429	-1.042
$CaCl_2$	1055	8.646	1.530	-0.302
C (grafito)	2000	1.771	0.771	-0.867
Cu	1357	2.677	0.815	0.035
CuO	1400	5.780	0.973	-0.874
Fe (α)	1043	-0.111	6.111	1.150
Fe_2O_3	960	11.812	9.697	-1.976
Fe_3O_4	850	9.594	27.112	0.409
FeS	411	2.612	13.286	
I_2	386.8	6.481	1.502	
NH_4Cl	458	5.939	16.105	
Na	371	1.988	4.688	
NaCl	1073	5.526	1.963	
NaOH	566	0.121	16.316	1.948
$NaHCO_3$	400	5.128	18.148	
S (rómbico)	368.3	4.114	-1.728	-0.783
SiO_2 (cuarzo)	847	4.871	5.365	-1.001

†Seleccionados de K. K. Kelley, *U. S. Bur. Mina Bull.* 584, 1960; L. B. Pankratz, *U. S. Bur. Mines Bull.* 672, 1982.

Tabla C.3: Capacidades caloríficas de líquidos†

Constantes para la ecuación $C_P/R = A + BT + CT^2$
T de 273.15 a 373.15 K

Especie química	A	$10^3\,B$	$10^6\,C$
Amoniaco	22.626	-100.75	192.71
Anilina	15.819	29.03	-15.80
Benceno	-0.747	67.96	-37.78
1,3-Butadieno	22.711	-87.96	205.79
Tetracloruro de carbono	21.155	-48.28	101.14
Clorobenceno	11.278	32.86	-31.90
Cloroformo	19.215	42.89	83.01
Ciclohexano	-9.048	141.38	-161.62
Etanol	33.866	-172.60	349.17
Óxido de etileno	21.039	-86.41	172.28
Metanol	13.431	-51.28	131.13
n-Propanol	41.653	-210.32	427.20
Trióxido de azufre	-2.930	137.08	-84.73
Tolueno	15.133	6.79	16.35
Agua	8.712	1.25	-0.18

†Basado en las correlaciones presentadas por J. W. Miller, Jr., G. R. Schorry C. L. Yaws, *Chem. Eng., vol.* 83(23), p. 129, 1976.

Tabla C.4: Entalpías estándar y energías de Gibbs de formación a 298.15 K†

Joules por mol de la sustancia formada

Especie química		Estado (Nota 2)	$\Delta H^\circ_{f_{298}}$	$\Delta G^\circ_{f_{298}}$
Parafinas:				
Metano	CH_4	(*g*)	-74 520	-50 460
Etano	C_2H_6	(*g*)	-83 820	-31855
Propano	C_3H_8	(*g*)	-104 680	-24 290
n-Butano	C_4H_{10}	(*g*)	-125 790	-16 570
n-Pentano	C_5H_{12}	(*g*)	-146 760	-8 650
n-Hexano	C_6H_{14}	(*g*)	-166 920	150
n-Heptano	C_7H_{14}	(*g*)	-187 780	8 260
n-Octano	C_8H_{16}	(*g*)	-208 750	16 260
1-Alquenos:				
Etileno	C_2H_4	(*g*)	52 510	68 460
Propileno	C_3H_6	(*g*)	19 710	62 205
l-Buteno	C_4H_8	(*g*)	-540	70 340
1-Penteno	C_5H_{10}	(*g*)	-21280	78 410
1-Hexeno	C_6H_{12}	(*g*)	-41950	86 830
1-Hepteno	C_7H_{14}	(*g*)	-62 760	
Sustancias orgánicas misceláneas:				
Acetaldehído	C_2H_4O	(*g*)	-166 190	-128 860
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	(*l*)	-484 500	-389 900
Acetileno	C_2H_2	(*g*)	227 480	209 970
Benceno	C_6H_6	(*g*)	82 930	129 665
Benceno	C_6H_6	(*l*)	49 080	124 520
1,3-Butadieno	C_4H_6	(*g*)	109 240	149 795
Ciclohexano	C_6H_{12}	(*g*)	-123 140	31920
Ciclohexano	C_6H_{12}	(*l*)	-156 230	26 850
1,2-Etanodiol	$C_2H_6O_2$	(*l*)	-454 800	-323 080
Etanol	C_2H_6O	(*g*)	-235 100	-168 490
Etanol	C_2H_6O	(*l*)	-277 690	-174 780
Etilbenceno	C_8H_{10}	(*g*)	29 920	130 890
Óxido de etileno	C_2H_4O	(*g*)	-52 630	-13 010
Formaldehído	CH20	(*g*)	-108 570	-102 530
Metano1	CH40	(*g*)	-200 660	-161960
Metano1	CH40	(*l*)	-238 660	-166 270
Metilciclohexano	C_7H_{14}	(*g*)	-154 770	27 480
Metilciclohexano	C_7H_{14}	(*l*)	-190 160	20 560
Estireno	C_8H_8	(*g*)	147 360	213 900
Tolueno	C_7H_8	(*g*)	50 170	122 050
Tolueno	C_7H_8	(*l*)	12 180	113 630

Tabla C.4 (Continuación)

Especie química		Estado (Nota 2)	$\Delta H^\circ_{f_{298}}$	$\Delta G^\circ_{f_{298}}$
Sustancias **inorgánicas** misceláneas:				
Amoniaco	NH_3	(*g*)	-46 110	-16 450
Amoniaco	NH_3	(*aq*)		-26 500
Carburo de calcio	CaC_2	(*s*)	-59 800	-64 900
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	(*s*)	-1206 920	-1128 790
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	(*s*)	-795 800	-748 100
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	(*aq*)		-8 101900
Cloruro de calcio	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	(*s*)	-2 607 900	
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	(*s*)	-986 090	-898 490
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	(*aq*)		-868 070
Óxido de calcio	Ca0	(*s*)	-635 090	-604 030
Dióxido de carbono	CO_2	(*g*)	-393 509	-394 359
Monóxido de carbono	CO	(*g*)	-110 525	-137 169
Ácido clorhídrico	HCl	(*g*)	-92 307	-95 299
Cianuro de hidrógeno	HCN	(*g*)	135 100	124 700
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	(*g*)	-20 630	-33 560
Óxido de hierro	FeO	(*s*)	-272 000	
Óxido de hierro (hematita)	Fe_2O_3	(*s*)	-824 200	-742 200
Óxido de hierro (magnetita)	Fe_3O_4	(*s*)	-1118 400	-1015 400
Sulfuro de hierro (pirita)	FeS_2	(*s*)	-178 200	-166 900
Cloruro de litio	LiCl	(*s*)	-408 610	
Cloruro de litio	$LiCl \cdot H_2O$	(*s*)	-712 580	
Cloruro de litio	$LiCl \cdot 2H_2O$	(*s*)	-1012 650	
Cloruro de litio	$LiCl \cdot 3H_2O$	(*s*)	-1311300	
Ácido nítrico	HNO_3	(*l*)	-174 100	-80 710
Ácido nítrico	HNO_3	(*aq*)		-111250
Óxidos de nitrógeno	NO	(*g*)	90 250	86 550
	NO_2	(*g*)	33 180	51310
	N_2O	(*g*)	82 050	104 200
	N_2O_4	(*g*)	9 160	97 540
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	(*s*)	-1 130 680	-1044 440
Carbonato de sodio	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	(*s*)	4 081320	
Cloruro de sodio	NaCl	(*s*)	-411 153	-384 138
Cloruro de sodio	NaCl	(*aq*)		-393 133
Hidróxido de sodio	NaOH	(*s*)	-425 609	-379 494
Hidróxido de sodio	NaOH	(*aq*)		419 150
Dióxido de azufre	SO_2	(*g*)	-296 830	-300 194
Trióxido de azufre	SO_3	(*g*)	-395 720	-371060
Trióxido de azufre	SO_3	(*l*)	-441040	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	(*l*)	-813 989	-690 003
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	(*aq*)		-744 530
Agua	H_2O	(*g*)	-241818	-228 572
Agua	H_2O	(*l*)	-285 830	-237 129

†Tomado de *TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons*, Thermodynamics Research Center, Texas A & M Unir. System, College Station, Texas; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties," *J. Physical and Chemical Reference Data,* vol. 11, sup. 2, 1982.

Notas

1. La energía estándar de Gibbs de formación $\Delta G^\circ_{f_{298}}$ es el cambio en la energía de Gibbs, cuando 1 mol del compuesto enlistado se forma a partir de sus elementos con cada sustancia en su estado **estándar** a 298.15 K (25°C).
2. Estados estándar: (a) Gases (*g*): el gas ideal puro a 1 bar y 25°C. (*b*) Líquidos (*l*) y sólidos (*s*): la sustancia pura a 1 bar y 25°C. (c) Solutos en solución acuosa (*ac*): La solución ideal **hipotética 1-molal** del soluto en agua a 1 bar y 25°C.

APÉNDICE D

PROGRAMAS DE COMPUTADORA REPRESENTATIVOS

D.l Funciones definidas

Por la ecuación (4.8),

$$\mathtt{MCPH} \equiv \frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = A + \frac{B}{2}T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3}T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2}$$

de la cual

$$\mathtt{ICPH} \equiv \int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \mathtt{MCPH} * (T \quad T_0)$$

Por la ecuación (5.17),

$$\mathtt{MCPS} \equiv \frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} = A + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2}\right)\left(\frac{\tau + 1}{2}\right)\right]\left(\frac{\tau - 1}{\ln \tau}\right)$$

de la cual

$$\mathtt{ICPS} \equiv \int_{T_0}^{T} \frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} = \mathtt{MCPS} * \ln \tau$$

en donde

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

Maple®

```
tau:=(T0,T)->T/T0:
H2:=(T0,T,B)->(B/2)*T0*(tau(T0,T)+1):
H3:=(T0,T,C)->(C/3)*T0^2*(1+tau(T0,T)*(1+tau(T0,T))):
H4:=(T0,T,D)->D/(tau(T0,T)*T0^2):
S2:=(T0,T,C,D)->C*T0^2+D/(tau(T0,T)*tau(T0,T)*T0*T0):
S3:=(T0,T)->(tau(T0,T)+1)/2:
S4:=(T0,T)->(tau(T0,T)-1)/ln(tau(T0,T)):

MCPH:=(T0,T,A,B,C,D)->A+H2(T0,T,B)+H3(T0,T,C)+H4(T0,T,D):
ICPH:=(T0,T,A,B,C,D)->MCPH(T0,T,A,B,C,D)*(T-T0):
MCPS:=(T0,T,A,B,C,D)->A+(B*T0+S2(T0,T,C,D)*S3(T0,T))*S4(T0,T):
ICPS:=(T0,T,A,B,C,D)->MCPS(T0,T,A,B,C,D)*ln(tau(T0,T)):
```

Mat hcad®

$$\tau(T_0,T) := \frac{T}{T_0}$$

$$H_2(T_0,T,B) := \frac{B}{2} \cdot T_0 \cdot (\tau(T_0,T)+1)$$

$$H_3(T_0,T,C) := \frac{C}{3} \cdot T_0^2 \cdot ((\tau(T_0,T)^2+\tau(T_0,T)+1)$$

$$H_4(T_0,T,D) := \frac{D}{\mathrm{tau}(T_0,T)} \cdot T_0^2$$

$$S_2(T_0,T,C,D) := C\cdot T_0^2 + \frac{D}{\tau(T_0,T)^2 \cdot T_0^2}$$

$$S_3(T_0,T) := \frac{\tau(T_0,T)+1}{2}$$

$$S_4(T_0,T) := \frac{\tau(T_0,T)-1}{\ln(\tau(T_0,T))}$$

```
MCPH(T0,T,A,B,C,D):=A+H2(T0,T,B)+H3(T0,T,C)+H4(T0,T,D)
ICPH(T0,T,A,B,C,D):=MCPH(T0,T,A,B,C,D)·(T-T0)
MCPS(T0,T,A,B,C,D):=A+(B·T0+S2(T0,T,C,D)·S3(T0,T))·S4(T0,T)
ICPS(T0,T,A,B,C,D):=MCPS(T0,T,A,B,C,D)·ln(τ(T0,T))
```

Por las ecuaciones (6.62) y (6.63),

$$\mathrm{HRB} \equiv \frac{H^R}{RT_c} = P_r\left[B^0 - T_r\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\left(B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r}\right)\right]$$

Y

$$\mathrm{SRB} \equiv \frac{S^R}{R} = -P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right)$$

Por la ecuación (10.64),

$$\mathrm{PHIB} \equiv \phi = \exp\left[\frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)\right]$$

Maple®

```
B0:=(TR)->0.083-0.422/TR^1.6:
DB0:=(TR)->0.675/TR^2.6:
B1:=(TR)->0.139-0.172/TR^4.2:
DB1:=(TR)->0.722/TR^5.2:
HRB:=(TR,PR,omega)->PR*(B0(TR)-TR*DB0(TR)+omega*(B1(TR)
      -TR*DB1(TR))):
SRB:=(TR,PR,omega)->-PR*(DB0(TR)+omega*DB1(TR)):
PHIB:=(TR,PR,omega)->exp((PR/TR)*(B0(TR)+omega*B1(TR))):
```

Mathcad®

$B_0(T_r) := 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$

$DB_0(T_r) := \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$

$B_1(T_r) := 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$

$$DB_1(T_r) := \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

$$HRB(T_r, P_r, \omega) := P_r \cdot (B_0(T_r) - T_r \cdot DB_0(T_r) + \omega \cdot (B_1(T_r) - T_r \cdot DB_1(T_r)))$$

$$SRB(T_r, P_r, \omega) := -P_r \cdot (DB_0(T_r) + \omega \cdot DB_1(T_r))$$

$$PHIB(T_r, P_r, \omega) := \exp\left[\frac{P_r}{T_r} \cdot (B_0(T_r) + \omega \cdot B_1(T_r))\right]$$

D.2 Resolución de problemas: ejemplo por Mathcad®

Ejemplo 3.7 Volúmenes molares mediante la ecuación de Redlich/Kwong.

Dadas: $R \equiv 83.14$

$P := 13.76$ $T := 333.15$ $a := 1.5641 \cdot 10^8$ $b := 44.891$

Estimación inicial: $V := 2000$

Bloque de resolución: DADO

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} \cdot V \cdot (V + b)} \qquad V \geq b$$

$$\text{ENCONTRAR}(V) = 1.713 \cdot 10^3$$

Cambiar la estimación inicial a $V := 45$ y la respuesta es 11.34.

Ejemplo 12.2 Cálculos de punto de rocio y punto de burbuja.

La formulación del problema es la misma para todas sus partes:

Ecuaciones de Antoine de presión de vapor:

$A1 := 16.6780$ $B1 := 3640.20$ $C1 := 53.54$

$A2 := 16.2887$ $B2 := 3816.44$ $C2 := 46.13$

$$PSAT_1 := \exp\left(A1 - \frac{B1}{T - C1}\right) \qquad PSAT_2 := \exp\left(A2 - \frac{B2}{T - C2}\right)$$

Parámetros de la ecuación de Wilson: $R \equiv 1.987$

$a_{12} := 437.98$ $a_{21} := 1238.00$ $V_1 := 76.92$ $V_2 := 18.05$

$\text{MCPH}(T_0,T,A,B,C,D):=A+H_2(T_0,T,B)+H_3(T_0,T,C)+H_4(T_0,T,D)$

$\text{ICPH}(T_0,T,A,B,C,D):=\text{MCPH}(T_0,T,A,B,C,D)\cdot(T-T_0)$

$\text{MCPS}(T_0,T,A,B,C,D):=A+(B\cdot T_0+S_2(T_0,T,C,D)\cdot S_3(T_0,T))\cdot S_4(T_0,T)$

$\text{ICPS}(T_0,T,A,B,C,D):=\text{MCPS}(T_0,T,A,B,C,D)\cdot \ln(\tau(T_0,T))$

Por las ecuaciones (6.62) y (6.63),

$$\text{HRB} \equiv \frac{H^R}{RT_c} = P_r\left[B^0 - T_r\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\left(B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r}\right)\right]$$

Y

$$\text{SRB} \equiv \frac{S^R}{R} = -P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right)$$

Por la ecuación (10.64),

$$\text{PHIB} \equiv \phi = \exp\left[\frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)\right]$$

Maple®

```
B0:=(TR)->0.083-0.422/TR^1.6:
DB0:=(TR)->0.675/TR^2.6:
B1:=(TR)->0.139-0.172/TR^4.2:
DB1:=(TR)->0.722/TR^5.2:
HRB:=(TR,PR,omega)->PR*(B0(TR)-TR*DB0(TR)+omega*(B1(TR)
      -TR*DB1(TR))):
SRB:=(TR,PR,omega)->-PR*(DB0(TR)+omega*DB1(TR)):
PHIB:=(TR,PR,omega)->exp((PR/TR)*(B0(TR)+omega*B1(TR))):
```

Mathcad®

$B_0(T_r):=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}$

$DB_0(T_r):=\frac{0.675}{T_r^{2.6}}$

$B_1(T_r):=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}$

Ecuaciones del coeficiente de actividad:

$$\Lambda_{12}(T) := \frac{V_2}{V_1} \cdot \exp\left(\frac{-a_{12}}{R \cdot T}\right) \qquad \Lambda_{21}(T) := \frac{V_1}{V_2} \cdot \exp\left(\frac{-a_{21}}{R \cdot T}\right)$$

$\gamma_1(x_1, x_2, T) :=$

$$\exp\left[-\ln(x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}(T)) + x_2 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}(T)}{x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}(T)} - \frac{\Lambda_{21}(T)}{x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}(T)}\right)\right]$$

$\gamma_2(x_1, x_2, T) :=$

$$\exp\left[-\ln(x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}(T)) - x_1 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}(T)}{x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}(T)} - \frac{\Lambda_{21}(T)}{x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}(T)}\right)\right]$$

a) Cálculos de P BURBUJA:

Dados: $x_1 := 0.25$ $x_2 := 1 - x_1$ $T := 353.15$

Estimaciones iniciales: $y_1 := 0.30$ $y_2 := 1 - y_1$ $P := 100$

Bloque de resolución: DADOS

$y_1 \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_1(T)$ $y_2 \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_2(T)$

$x_1 + x_2 = 1$ $y_1 + y_2 = 1$

$$\text{ENCONTRAR:} \quad (y_1, y_2, P) = \begin{pmatrix} 0.538 \\ 0.462 \\ 91.47 \end{pmatrix}$$

b) **Cálculo** del P **ROCÍO:**

Dados: $y_1 := 0.60$ $y_2 := 1 - y_1$ $T := 353.15$

Estimaciones iniciales: $x_1 := 0.50$ $x_2 := 1 - x_1$ $P := 100$

Bloque de resolución: DADOS

$y_1 \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_1(T)$ $y_2 \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_2(T)$

$x_1 + x_2 = 1$ $y_1 + y_2 = 1$

$$\text{ENCONTRAR:} \quad (x_1, x_2, P) = \begin{pmatrix} 0.449 \\ 0.551 \\ 96.71 \end{pmatrix}$$

c) Cálculo de T BURBUJA:

Dados: $x_1:=0.85$ $x_2:=1-x_1$ $P:=101.33$

Estimaciones iniciales: $y_1:=0.30$ $y_2:=1-y_1$ $T:=300$

Bloque de resolución: DADOS

$y_1 \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_1(T)$ $y_2 \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_2(T)$

$x_1 + x_2 = 1$ $y_1 + y_2 = 1$

$$\text{ENCONTRAR}:(y_1, y_2, T) = \begin{pmatrix} 0.815 \\ 0.185 \\ 353.85 \end{pmatrix}$$

d) Cálculo de T **ROCÍO:**

Dados: $y_1:=0.40$ $y_2:=1-y_1$ $P:=101.33$

Estimaciones iniciales: $x_1:=0.50$ $x_2:=1-x_1$ $T:=300$

Bloque de resolución: DAWS

$y_1 \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_1(T)$ $y_2 \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_2(T)$

$x_1 + x_2 = 1$ $y_1 + y_2 = 1$

$$\text{ENCONTRAR}:(x_1, x_2, T) = \begin{pmatrix} 0.064 \\ 0.936 \\ 360.62 \end{pmatrix}$$

e) Cálculos de **azeótropos:**

Dados: $T := 353.15$

Estimaciones iniciales: $x_1:=0.50$ $x_2:=1-x_1$ $P:=100$
$y_1:=0.50$ $y_2:=1-y_1$

Bloque de resolución: DADOS

$y_1 \cdot P = x_1 \cdot \gamma_1(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_1(T)$ $y_2 \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2(x_1, x_2, T) \cdot PSAT_2(T)$

$x_1 + x_2 = 1$ $y_1 + y_2 = 1$

$x_1 = y_1$ $x_2 = y_2$

$$\text{ENCONTRAR}:(x_1, x_2, y_1, y_2, P) = \begin{pmatrix} 0.717 \\ 0.283 \\ 0.717 \\ 0.283 \\ 99.83 \end{pmatrix}$$

Ejemplo 15.12 Resolución de dos ecuaciones de reacciones en equilibrio.

Dados: $K_a := 1.758$ $K_b := 2.561$

Estimaeiones iniciales: $\varepsilon_a := 0.1$ $\varepsilon_b := 0.7$

Bloque de resolución: DADOS

$$K_a = \frac{(2\,\varepsilon_a + \varepsilon_b)^2}{(0.5 - \varepsilon_a)\cdot(3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)}\cdot 20 \qquad K_b = \frac{\varepsilon_b(2\cdot\varepsilon_a + \varepsilon_b)}{(1 - \varepsilon_b)\cdot(3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)}\cdot 20$$

$$0.5 \geq \varepsilon_a \geq -0.5 \qquad 0 \leq \varepsilon_b \leq 1$$

$$\text{ENCONTRAR:}\ (\varepsilon_a, \varepsilon_b) = \begin{pmatrix} -0.0506 \\ 0.5336 \end{pmatrix}$$

Ejemplo 15.13 Equilibrio **de reacción** por **minimización** de la energía de Gibbs.

Defina en lo siguiente: $\Lambda_i \equiv \lambda_i/RT$ y $RT \equiv R \times T = 8314$

Definición: $RT \equiv 8314$

Estimaciones iníciales: $\Lambda_C := 1$ $\Lambda_H := 1$ $\Lambda_O := 1$ $n := 1$

$y_{CH4} := 0.01$ $y_{H2O} := 0.01$ $y_{CO} := 0.01$ $y_{CO2} := 0.01$ $y_{H2} := 0.96$

Las 9 incógnitas (arriba) requieren 9 ecuaciones (abajo):

Bloque de resolución: DADOS

$$y_{CH4} + y_{CO} + y_{CO2} = \frac{2}{n} \qquad 4\cdot y_{CH4} + 2\cdot y_{H2O} + 2\cdot y_{H2} = \frac{14}{n}$$

$$y_{H2O} + y_{CO} + 2\cdot y_{CO2} = \frac{3}{n} \qquad y_{CH4} + y_{H2O} + y_{CO} + y_{CO2} + y_{H2} = 1$$

$$\frac{19720}{RT} + \ln(y_{CH4}) + \Lambda_C + 4\cdot\Lambda_H = 0 \qquad -\frac{192420}{RT} + \ln(y_{H2O}) + 2\cdot\Lambda_H + \Lambda_O = 0$$

$$-\frac{200240}{RT} + \ln(y_{CO}) + \Lambda_C + \Lambda_O = 0 \qquad -\frac{395790}{RT} + \ln(y_{CO2}) + \Lambda_C + 2\cdot\Lambda_O = 0$$

$$\ln(y_{H2}) + 2\cdot\Lambda_H = 0$$

$$0 \le y_{CH4} \le 1 \quad 0 \le y_{H2O} \le 1 \quad 0 \le y_{CO} \le 1 \quad 0 \le y_{CO2} \le 1 \quad 0 \le y_{H2} \le 1$$

$$\text{ENCONTRAR}: (y_{CH4}, y_{H2O}, y_{CO}, y_{CO2}, y_{H2}, \Lambda_C, \Lambda_H, \Lambda_O, n) = \begin{pmatrix} 0.0196 \\ 0.0980 \\ 0.1743 \\ 0.0371 \\ 0.6710 \\ 0.7635 \\ 0.1994 \\ 25.068 \\ 8.6608 \end{pmatrix}$$

APÉNDICE E

TABLAS DE CORRELACIÓN GENERALIZADA DE LEE/KESLER

Las tablas de Lee/Kesler se han adaptado y publicado con permiso de "A Generalized Thermodynamic Correlation based on Three-Parameter Corresponding States," por Byung Ik Lee y Michael G. Kesler, *AIChE J.*, 21, 510-527 (1975). Los números impresos en itálicas son propiedades de la fase líquida.

Tablas EJ-E.4 Correlación para el factor de compresibilidad

Tablas E.5-E.8 Correlación para la entalpía residual

Tablas E.9-E. 12 Correlación para la entropía residual

Tablas E. 13-E. 16 Correlación para el coeficiente de fugacidad

Tabla E. 1: Valores de Z^0

P_r =	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2604
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056
0.55	0.9804	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939
0.60	0.9849	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842
0.65	0.9881	0.9377	0.0178	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765
0.70	0.9904	0.9504	0.8958	0.0344	0.0687	0.1027	0.1366	0.1703
0.75	0.9922	0.9598	0.9165	0.0336	0.0670	0.1001	0.1330	0.1656
0.80	0.9935	0.9669	0.9319	0.8539	0.0661	0.0985	0.1307	0.1626
0.85	0.9946	0.9725	0.9436	0.8810	0.0661	0.0983	0.1301	0.1614
0.90	0.9954	0.9768	0.9528	0.9015	0.7800	0.1006	0.1321	0.1630
0.93	0.9959	0.9790	0.9573	0.9115	0.8059	0.6635	0.1359	0.1664
0.95	0.9961	0.9803	0.9600	0.9174	0.8206	0.6967	0.1410	0.1705
0.97	0.9963	0.9815	0.9625	0.9227	0.8338	0.7240	0.5580	0.1779
0.98	0.9965	0.9821	0.9637	0.9253	0.8398	0.7360	0.5887	0.1844
0.99	0.9966	0.9826	0.9648	0.9277	0.8455	0.7471	0.6138	0.1959
1.00	0.9967	0.9832	0.9659	0.9300	0.8509	0.7574	0.6355	0.2901
1.01	0.9968	0.9837	0.9669	0.9322	0.8561	0.7671	0.6542	0.4648
1.02	0.9969	0.9842	0.9679	0.9343	0.8610	0.7761	0.6710	0.5146
1.05	0.9971	0.9855	0.9707	0.9401	0.8743	0.8002	0.7130	0.6026
1.10	0.9975	0.9874	0.9747	0.9485	0.8930	0.8323	0.7649	0.6880
1.15	0.9978	0.9891	0.9780	0.9554	0.9081	0.8576	0.8032	0.7443
1.20	0.9981	0.9904	0.9808	0.9611	0.9205	0.8779	0.8330	0.7858
1.30	0.9985	0.9926	0.9852	0.9702	0.9396	0.9083	0.8764	0.8438
1.40	0.9988	0.9942	0.9884	0.9768	0.9534	0.9298	0.9062	0.8827
1.50	0.9991	0.9954	0.9909	0.9818	0.9636	0.9456	0.9278	0.9103
1.60	0.9993	0.9964	0.9928	0.9856	0.9714	0.9575	0.9439	0.9308
1.70	0.9994	0.9971	0.9943	0.9886	0.9775	0.9667	0.9563	0.9463
1.80	0.9995	0.9977	0.9955	0.9910	0.9823	0.9739	0.9659	0.9583
1.90	0.9996	0.9982	0.9964	0.9929	0.9861	0.9796	0.9735	0.9678
2.00	0.9997	0.9986	0.9972	0.9944	0.9892	0.9842	0.9796	0.9754
2.20	0.9998	0.9992	0.9983	0.9967	0.9937	0.9910	0.9886	0.9865
2.40	0.9999	0.9996	0.9991	0.9983	0.9969	0.9957	0.9948	0.9941
2.60	1.0000	0.9998	0.9997	0.9994	0.9991	0.9990	0.9990	0.9993
2.80	1.0000	1.0000	1.0001	1.0002	1.0007	1.0013	1.0021	1.0031
3.00	1.0000	1.0002	1.0004	1.0008	1.0018	1.0030	1.0043	1.0057
3.50	1.0001	1.0004	1.0008	1.0017	1.0035	1.0055	1.0075	1.0097
4.00	1.0001	1.0005	1.0010	1.0021	1.0043	1.0066	1.0090	1.0115

Tabla E.2: Valores de Z^1

P_r = / T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	-0.0008	-0.0040	-0.0081	-0.0161	-0.0323	-0.0484	-0.0645	-0.0806
0.35	-0.0009	-0.0046	-0.0093	-0.0185	-0.0370	-0.0554	-0.0738	-0.0921
0.40	-0.0010	-0.0048	-0.0095	-0.0190	-0.0380	-0.0570	-0.0758	-0.0946
0.45	-0.0009	-0.0047	-0.0094	-0.0187	-0.0374	-0.0560	-0.0745	-0.0929
0.50	-0.0009	-0.0045	-0.0090	-0.0181	-0.0360	-0.0539	-0.0716	-0.0893
0.55	-0.0314	-0.0043	-0.0086	-0.0172	-0.0343	-0.0513	-0.0682	-0.0849
0.60	-0.0205	-0.0041	-0.0082	-0.0164	-0.0326	-0.0487	-0.0646	-0.0803
0.65	-0.0137	-0.0772	-0.0078	-0.0156	-0.0309	-0.0461	-0.0611	-0.0759
0.70	-0.0093	-0.0507	-0.1161	-0.0148	-0.0294	-0.0438	-0.0579	-0.0718
0.75	-0.0064	-0.0339	-0.0744	-0.0143	-0.0282	-0.0417	-0.0550	-0.0681
0.80	-0.0044	-0.0228	-0.0487	-0.1160	-0.0272	-0.0401	-0.0526	-0.0648
0.85	-0.0029	-0.0152	-0.0319	-0.0715	-0.0268	-0.0391	-0.0509	-0.0622
0.90	-0.0019	-0.0099	-0.0205	-0.0442	-0.1118	-0.0396	-0.0503	-0.0604
0.93	-0.0015	-0.0075	-0.0154	-0.0326	-0.0763	-0.1662	-0.0514	-0.0602
0.95	-0.0012	-0.0062	-0.0126	-0.0262	-0.0589	-0.1110	-0.0540	-0.0607
0.97	-0.0010	-0.0050	-0.0101	-0.0208	-0.0450	-0.0770	-0.1647	-0.0623
0.98	-0.0009	-0.0044	-0.0090	-0.0184	-0.0390	-0.0641	-0.1100	-0.0641
0.99	-0.0008	-0.0039	-0.0079	-0.0161	-0.0335	-0.0531	-0.0796	-0.0680
1.00	-0.0007	-0.0034	-0.0069	-0.0140	-0.0285	-0.0435	-0.0588	-0.0879
1.01	-0.0006	-0.0030	-0.0060	-0.0120	-0.0240	-0.0351	-0.0429	-0.0223
1.02	-0.0005	-0.0026	-0.0051	-0.0102	-0.0198	-0.0277	-0.0303	-0.0062
1.05	-0.0003	-0.0015	-0.0029	-0.0054	-0.0092	-0.0097	-0.0032	0.0220
1.10	0.0000	0.0000	0.0001	0.0007	0.0038	0.0106	0.0236	0.0476
1.15	0.0002	0.0011	0.0023	0.0052	0.0127	0.0237	0.0396	0.0625
1.20	0.0004	0.0019	0.0039	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499	0.0719
1.30	0.0006	0.0030	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612	0.0819
1.40	0.0007	0.0036	0.0072	0.0147	0.0306	0.0477	0.0661	0.0857
1.50	0.0008	0.0039	0.0078	0.0158	0.0323	0.0497	0.0677	0.0864
1.60	0.0008	0.0040	0.0080	0.0162	0.0330	0.0501	0.0677	0.0855
1.70	0.0008	0.0040	0.0081	0.0163	0.0329	0.0497	0.0667	0.0838
1.80	0.0008	0.0040	0.0081	0.0162	0.0325	0.0488	0.0652	0.0814
1.90	0.0008	0.0040	0.0079	0.0159	0.0318	0.0477	0.0635	0.0792
2.00	0.0008	0.0039	0.0078	0.0155	0.0310	0.0464	0.0617	0.0767
2.20	0.0007	0.0037	0.0074	0.0147	0.0293	0.0437	0.0579	0.0719
2.40	0.0007	0.0035	0.0070	0.0139	0.0276	0.0411	0.0544	0.0675
2.60	0.0007	0.0033	0.0066	0.0131	0.0260	0.0387	0.0512	0.0634
2.80	0.0006	0.0031	0.0062	0.0124	0.0245	0.0365	0.0483	0.0598
3.00	0.0006	0.0029	0.0059	0.0117	0.0232	0.0345	0.0456	0.0565
3.50	0.0005	0.0026	0.0052	0.0103	0.0204	0.0303	0.0401	0.0497
4.00	0.0005	0.0023	0.0046	0.0091	0.0182	0.0270	0.0357	0.0443

Tabla E.3: Valores de Z^0

P_r = 1.0000		1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	0.2892	0.3479	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.2604	0.3123	0.3901	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.40	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3137	1.8520
0.60	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1341	1.5729
0.75	0.1656	0.1981	0.2464	0.3260	0.4823	0.7854	1.0787	1.5047
0.80	0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.85	0.1614	0.1924	0.2382	0.3132	0.4591	0.7388	1.0071	1.3943
0.90	0.1630	0.1935	0.2383	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.93	0.1664	0.1963	0.2405	0.3122	0.4507	0.7138	0.9648	1.3257
0.95	0.1705	0.1998	0.2432	0.3138	0.4501	0.7092	0.9561	1.3108
0.97	0.1779	0.2055	0.2474	0.3164	0.4504	0.7052	0.9480	1.2968
0.98	0.1844	0.2097	0.2503	0.3182	0.4508	0.7035	0.9442	1.2901
0.99	0.1959	0.2154	0.2538	0.3204	0.4514	0.7018	0.9406	1.2835
1.00	0.2901	0.2237	0.2583	0.3229	0.4522	0.7004	0.9372	1.2772
1.01	0.4648	0.2370	0.2640	0.3260	0.4533	0.6991	0.9339	1.2710
1.02	0.5146	0.2629	0.2715	0.3297	0.4547	0.6980	0.9307	1.2650
1.05	0.6026	0.4437	0.3131	0.3452	0.4604	0.6956	0.9222	1.2481
1.10	0.6880	0.5984	0.4580	0.3953	0.4770	0.6950	0.9110	1.2232
1.15	0.7443	0.6803	0.5798	0.4760	0.5042	0.6987	0.9033	1.2021
1.20	0.7858	0.7363	0.6605	0.5605	0.5425	0.7069	0.8990	1.1844
1.30	0.8438	0.8111	0.7624	0.6908	0.6344	0.7358	0.8998	1.1580
1.40	0.8827	0.8595	0.8256	0.7753	0.7202	0.7761	0.9112	1.1419
1.50	0.91.03	0.8933	0.8689	0.8328	0.7887	0.8200	0.9297	1.1339
1.60	0.9308	0.9180	0.9000	0.8738	0.8410	0.8617	0.9518	1.1320
1.70	0.9463	0.9367	0.9234	0.9043	0.8809	0.8984	0.9745	1.1343
1.80	0.9583	0.9511	0.9413	0.9275	0.9118	0.9297	0.9961	1.1391
1.90	0.9678	0.9624	0.9552	0.9456	0.9359	0.9557	1.0157	1.1452
2.00	0.9754	0.9715	0.9664	0.9599	0.9550	0.9772	1.0328	1.1516
2.20	0.9856	0.9847	0.9826	0.9806	0.9827	1.0094	1.0600	1.1635
2.40	0.9941	0.9936	0.9935	0.9945	1.0011	1.0313	1.0793	1.1728
2.60	0.9993	0.9998	1.0010	1.0040	1.0137	1.0463	1.0926	1.1792
2.80	1.0031	1.0042	1.0063	1.0106	1.0223	1.0565	1.1016	1.1830
3.00	1.0057	1.0074	1.0101	1.0153	1.0284	1.0635	1.1075	1.1848
3.50	1.0097	1.0120	1.0156	1.0221	1.0368	1.0723	1.1138	1.1834
4.00	1.0115	1.0140	1.0179	1.0249	1.0401	1.0747	1.1136	1.1773

Tabla E. 4: Valores de Z^1

P_r =	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	-0.0806	-0.0966	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7915
0.35	-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2738	-0.4523	-0.6279	-0.8863
0.40	-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8936
0.45	-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8608
0.50	-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2611	-0.4253	-0.5831	-0.8099
0.55	-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1669	-0.2465	-0.3991	-0.5446	-0.7521
0.60	-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5047	-0.6928
0.65	-0.0759	-0.0906	-0.1122	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
0.70	-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3184	-0.4270	-0.5785
0.75	-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1298	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5250
0.80	-0.0648	-0.0767	-0.0940	-0.1217	-0.1736	-0.2682	-0.3545	-0.4740
0.85	-0.0622	-0.0731	-0.0888	-0.1138	-0.1602	-0.2439	-0.3201	-0.4254
0.90	-0.0604	-0.0701	-0.0840	-0.1059	-0.1463	-0.2195	-0.2862	-0.3788
0.93	-0.0602	-0.0687	-0.0810	-0.1007	-0.1374	-0.2045	-0.2661	-0.3516
0.95	-0.0607	-0.0678	-0.0788	-0.0967	-0.1310	-0.1943	-0.2526	-0.3339
0.97	-0.0623	-0.0669	-0.0759	-0.0921	-0.1240	-0.1837	-0.2391	-0.3163
0.98	-0.0641	-0.0661	-0.0740	-0.0893	-0.1202	-0.1783	-0.2322	-0.3075
0.99	-0.0680	-0.0646	-0.0715	-0.0861	-0.1162	-0.1728	-0.2254	-0.2989
1.00	-0.0879	-0.0609	-0.0678	-0.0824	-0.1118	-0.1672	-0.2185	-0.2902
1.01	-0.0223	-0.0473	-0.0621	-0.0778	-0.1072	-0.1615	-0.2116	-0.2816
1.02	-0.0062	-0.0227	-0.0524	-0.0722	-0.1021	-0.1556	-0.2047	-0.2731
1.05	0.0220	0.1059	0.0451	-0.0432	-0.0838	-0.1370	-0.1835	-0.2476
1.10	0.0476	0.0897	0.1630	0.0698	-0.0373	-0.1021	-0.1469	-0.2056
1.15	0.0625	0.0943	0.1548	0.1667	0.0332	-0.0611	-0.1084	-0.1642
1.20	0.0719	0.0991	0.1477	0.1990	0.1095	-0.0141	-0.0678	-0.1231
1.30	0.0819	0.1048	0.1420	0.1991	0.2079	0.0875	0.0176	-0.0423
1.40	0.0857	0.1063	0.1383	0.1894	0.2397	0.1737	0.1008	0.0350
1.50	0.0854	0.1055	0.1345	0.1806	0.2433	0.2309	0.1717	0.1058
1.60	0.0855	0.1035	0.1303	0.1729	0.2381	0.2631	0.2255	0.1673
1.70	0.0838	0.1008	0.1259	0.1658	0.2305	0.2788	0.2628	0.2179
1.80	0.0816	0.0978	0.1216	0.1593	0.2224	0.2846	0.2871	0.2576
1.90	0.0792	0.0947	0.1173	0.1532	0.2144	0.2848	0.3017	0.2876
2.00	0.0767	0.0916	0.1133	0.1476	0.2069	0.2819	0.3097	0.3096
2.20	0.0719	0.0857	0.1057	0.1374	0.1932	0.2720	0.3135	0.3355
2.40	0.0675	0.0803	0.0989	0.1285	0.1812	0.2602	0.3089	0.3459
2.60	0.0634	0.0754	0.0929	0.1207	0.1706	0.2484	0.3009	0.3475
2.80	0.0598	0.0711	0.0876	0.1138	0.1613	0.2372	0.2915	0.3443
3.00	0.0535	0.0672	0.0828	0.1076	0.1529	0.2268	0.2817	0.3385
3.50	0.0497	0.0591	0.0728	0.0949	0.1356	0.2042	0.2584	0.3194
4.00	0.0443	0.0527	0.0651	0.0849	0.1219	0.1857	0.2378	0.2994

Tabla E.5: Válores de $(H^R)^0/RT_c$

P_r = / T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	-6.045	-6.043	-6.040	-6.034	-6.022	-6.011	-5.999	-5.987
0.35	-5.906	-5.904	-5.901	-5.895	-5.882	-5.870	-5.858	-5.845
0.40	-5.763	-5.761	-5.757	-5.751	-5.738	-5.726	-5.713	-5.700
0.45	-5.615	-5.612	-5.609	-5.603	-5.590	-5.577	-5.564	-5.551
0.50	-5.465	-5.463	-5.459	-5.453	-5.440	-5.427	-5.414	-5.401
0.55	-0.032	-5.312	-5.309	-5.303	-5.290	-5.278	-5.265	-5.252
0.60	-0.027	-5.162	-5.159	-5.153	-5.141	-5.129	-5.116	-5.104
0.65	-0.023	-0.118	-5.008	-5.002	-4.991	-4.980	-4.968	-4.956
0.70	-0.020	-0.101	-0.213	-4.848	-4.838	-4.828	-4.818	-4.808
0.75	-0.017	-0.088	-0.183	-4.687	-4.679	-4.672	-4.664	-4.655
0.80	-0.015	-0.078	-0.160	-0.345	-4.507	-4.504	-4.499	-4.494
0.85	-0.014	-0.069	-0.141	-0.300	-4.309	-4.313	-4.316	-4.316
0.90	-0.012	-0.062	-0.126	-0.264	-0.596	-4.074	-4.094	-4.108
0.93	-0.011	-0.058	-0.118	-0.246	-0.545	-0.960	-3.920	-3.953
0.95	-0.011	-0.056	-0.113	-0.235	-0.516	-0.885	-3.763	-3.825
0.97	-0.011	-0.054	-0.109	-0.225	-0.490	-0.824	-1.356	-3.658
0.98	-0.010	-0.053	-0.107	-0.221	-0.478	-0.797	-1.273	-3.544
0.99	-0.010	-0.052	-0.105	-0.216	-0.466	-0.773	-1.206	-3.376
1.00	-0.010	-0.051	-0.103	-0.212	-0.455	-0.750	-1.151	-2.584
1.01	-0.010	-0.050	-0.101	-0.208	-0.445	-0.721	-1.102	-1.796
1.02	-0.010	-0.049	-0.099	-0.203	-0.434	-0.708	-1.060	-1.627
1.05	-0.009	-0.046	-0.094	-0.192	-0.407	-0.654	-0.955	-1.359
1.10	-0.008	-0.042	-0.086	-0.175	-0.367	-0.581	-0.827	-1.120
1.15	-0.008	-0.039	-0.079	-0.160	-0.334	-0.523	-0.732	-0.968
1.20	-0.007	-0.036	-0.073	-0.148	-0.305	-0.474	-0.657	-0.857
1.30	-0.006	-0.031	-0.063	-0.127	-0.259	-0.399	-0.545	-0.698
1.40	-0.005	-0.027	-0.055	-0.110	-0.224	-0.341	-0.463	-0.588
f.50	-0.005	-0.024	-0.048	-0.097	-0.196	-0.297	-0.400	-0.505
1.60	-0.004	-0.021	-0.043	-0.086	-0.173	-0.261	-0.350	-0.440
1.70	-0.004	-0.019	-0.038	-0.076	-0.153	-0.231	-0.309	-0.387
1.80	-0.003	-0.017	-0.034	-0.068	-0.137	-0.206	-0.275	-0.344
1.90	-0.003	-0.015	-0.031	-0.062	-0.123	-0.185	-0.246	-0.307
2.00	-0.003	-0.014	-0.028	-0.056	-0.111	-0.167	-0.222	-0.276
2.20	-0.002	-0.012	-0.023	-0.046	-0.092	-0.137	-0.182	-0.226
2.40	-0.002	-0.010	-0.019	-0.038	-0.076	-0.114	-0.150	-0.187
2.60	-0.002	-0.008	-0.016	-0.032	-0.064	-0.095	-0.125	-0.155
2.80	-0.001	-0.007	-0.014	-0.027	-0.054	-0.080	-0.105	-0.130
3.00	-0.001	-0.006	-0.011	-0.023	-0.045	-0.067	-0.088	-0.109
3.50	-0.001	-0.004	-0.007	-0.015	-0.029	-0.043	-0.056	-0.069
4.00	-0.000	-0.002	-0.005	-0.009	-0.017	-0.026	-0.033	-0.041

Tabla E.6: Valores de $(H^R)^1/RT_c$

P_r =	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	-11.098	-11.096	-11.095	-11.091	-11.083	-11.076	-11.069	-11.062
0.35	-10.656	-10.655	-10.654	-10.653	-10.650	-10.646	-10.643	-10.640
0.40	-10.121	-10.121	-10.121	-10.120	-10.121	-10.121	-10.121	-10.121
0.45	-9.515	-9.515	-9.516	-9.517	-9.519	-9.521	-9.523	-9.525
0.50	-8.868	-8.869	-8.870	-8.872	-8.876	-8.880	-8.884	-8.888
0.55	-0.080	-8.211	-8.212	-8.215	-8.221	-8.226	-8.232	-8.238
0.60	-0.059	-7.568	-7.570	-7.573	-7.579	-7.585	-7.591	-7.596
0.65	-0.045	-0.247	-6.949	-6.952	-6.959	-6.966	-6.973	-6.980
0.70	-0.034	-0.185	-0.415	-6.360	-6.367	-6.373	-6.381	-6.388
0.75	-0.027	-0.142	-0.306	-5.7’96	-5.802	-5.809	-5.816	-5.824
0.80	-0.021	-0.110	-0.234	-0.542	-5.266	-5.271	-5.278	-5.285
0.85	-0.017	-0.087	-0.182	-0.401	-4.753	-4.754	-4.758	-4.763
0.90	-0.014	-0.070	-0.144	-0.308	-0.751	-4.254	-4.248	-4.249
0.93	-0.012	-0.061	-0.126	-0.265	-0.612	-1.236	-3.942	-3.934
0.95	-0.011	-0.056	-0.115	-0.241	-0.542	-0.994	-3.737	-3.712
0.97	-0.010	-0.052	-0.105	-0.219	-0.483	-0.837	-1.616	-3.470
0.98	-0.010	-0.050	-0.101	-0.209	-0.457	-0.776	-1.324	-3.332
0.99	-0.009	-0.048	-0.097	-0.200	-0.433	-0.722	-1.154	-3.164
1.00	-0.009	-0.046	-0.093	-0.191	-0.410	-0.675	-1.034	-2.471
1.01	-0.009	-0.044	-0.089	-0.183	-0.389	-0.632	-0.940	-1.375
1.02	-0.008	-0.042	-0.085	-0.175	-0.370	-0.594	-0.863	-1.180
1.05	-0.007	-0.037	-0.075	-0.153	-0.318	-0.498	-0.691	-0.877
1.10	-0.006	-0.030	-0.061	-0.123	-0.251	-0.381	-0.507	-0.617
1.15	-0.005	-0.025	-0.050	-0.099	-0.199	-0.296	-0.385	-0.459
1.20	-0.004	-0.020	-0.040	-0.080	-0.158	-0.232	-0.297	-0.349
1.30	-0.003	-0.013	-0.026	-0.052	-0.100	-0.142	-0.177	-0.203
1.40	-0.002	-0.008	-0.016	-0.032	-0.060	-0.083	-0.100	-0.111
1.50	-0.001	-0.005	-0.009	-0.018	-0.032	-0.042	-0.048	-0.049
1.60	-0.000	-0.002	-0.004	-0.007	-0.012	-0.013	-0.011	-0.005
1.70	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	0.003	0.009	0.017	0.027
1.80	0.000	0.001	0.003	0.006	0.015	0.025	0.037	0.051
1.90	0.001	0.003	0.005	0.011	0.023	0.037	0.053	0.070
2.00	0.001	0.003	0.007	0.015	0.030	0.047	0.065	0.085
2.20	0.001	0.005	0.019	0.020	0.040	0.062	0.083	0.106
2.40	0.001	0.006	0.012	0.023	0.047	0.071	0.095	0.120
2.60	0.001	0.006	0.013	0.026	0.052	0.078	0.104	0.130
2.80	0.001	0.007	0.014	0.028	0.055	0.082	0.110	0.137
3.00	0.001	0.007	0.014	0.029	0.058	0.086	0.114	0.142
3.50	0.002	0.008	0.016	0.031	0.062	0.092	0.122	0.152
4.00	0.002	0.008	0.016	0.032	0.064	0.096	0.127	0.158

Tabla E.7: Valores de $(H^R)^0/RT_c$

P_r = / T_r	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
0.30	-5.987	-5.975	-5.957	-5.927	-5.868	-5.748	-5.628	-5.446
0.35	-5.845	-5.833	-5.814	-5.783	-5.721	-5.595	-5.469	-5.278
0.40	-5.700	-5.687	-5.668	-5.636	-5.572	-5.442	-5.311	-5.113
0.45	-5.551	-5.538	-5.519	-5.486	-5.421	-5.288	-5.154	-5.950
0.50	-5.401	-5.388	-5.369	-5.336	-5.279	-5.135	-4.999	-4.791
0.55	-5.252	-5.239	-5.220	-5.187	-5.121	-4.986	-4.849	-4.638
0.60	-5.104	-5.091	-5.073	-5.041	-4.976	-4.842	-4.794	-4.492
0.65	-4.956	-4.949	-4.927	-4.896	-4.833	-4.702	-4.565	-4.353
0.70	-4.808	-4.797	-4.781	-4.752	-4.693	-4.566	-4.432	-4.221
0.75	-4.655	-4.646	-4.632	-4.607	-4.554	-4.434	-4.393	-4.095
0.80	-4.494	-4.488	-4.478	-4.459	-4.413	-4.303	-4.178	-3.974
0.85	-4.316	-4.316	-4.312	-4.302	-4.269	-4.173	-4.056	-3.857
0.90	-4.108	-4.118	-4.127	-4.132	-4.119	-4.043	-3.935	-3.744
0.93	-3.953	-3.976	-4.000	-4.020	-4.024	-3.963	-3.863	-3.678
0.95	-3.825	-3.865	-3.904	-3.940	-3.958	-3.910	-3.815	-3.634
0.97	-3.658	-3.732	-3.796	-3.853	-3.890	-3.856	-3.767	-3.591
0.98	-3.544	-3.652	-3.736	-3.806	-3.854	-3.829	-3.743	-3.569
0.99	-3.376	-3.558	-3.670	-3.758	-3.818	-3.801	-3.719	-3.548
1.00	-2.584	-3.441	-3.598	-3.706	-3.782	-3.774	-3.695	-3.526
1.01	-1.796	-3.283	-3.516	-3.652	-3.744	-3.746	-3.671	-3.505
1.02	-1.627	-3.039	-3.422	-3.595	-3.705	-3.718	-3.647	-3.484
1.05	-1.359	-2.034	-3.030	-3.398	-3.583	-3.632	-3.575	-3.420
1.10	-1.120	-1.487	-2.203	-2.965	-3.353	-3.484	-3.453	-3.315
1.15	-0.968	-1.239	-1.719	-2.479	-3.091	-3.329	-3.329	-3.211
1.20	-0.857	-1.076	-1.443	-2.079	-2.801	-3.166	-3.202	-3.107
1.30	-0.698	-0.860	-1.116	-1.560	-2.274	-2.825	-2.942	-2.899
1.40	-0.588	-0.716	-0.915	-1.253	-1.857	-2.486	-2.679	-2.692
1.50	-0.505	-0.611	-0.774	-1.046	-1.549	-2.175	-2.421	-2.486
1.60	-0.440	-0.531	-0.667	-0.894	-1.318	-1.904	-2.177	-2.285
1.70	-0.387	-0.446	-0.583	-0.777	-1.139	-1.672	-1.953	-2.091
1.80	-0.344	-0.413	-0.515	-0.683	-0.996	-1.476	-1.751	-1.908
1.90	-0.307	-0.368	-0.458	-0.606	-0.880	-1.309	-1.571	-1.736
2.00	-0.276	-0.330	-0.411	-0.541	-0.782	-1.167	-1.411	-1.577
2.20	-0.226	-0.269	-0.334	-0.437	-0.629	-0.937	-1.143	-1.295
2.40	-0.187	-0.222	-0.275	-0.359	-0.513	-0.761	-0.929	-1.058
2.60	-0.155	-0.185	-0.228	-0.297	-0.422	-0.621	-0.756	-0.858
2.80	-0.130	-0.154	-0.190	-0.246	-0.348	-0.508	-0.614	-0.689
3.00	-0.109	-0.129	-0.159	-0.205	-0.288	-0.415	-0.495	-0.545
3.50	-0.069	-0.081	-0.099	-0.127	-0.174	-0.239	-0.270	-0.264
4.00	-0.041	-0.048	-0.058	-0.072	-0.095	-0.116	-0.110	-0.061

Tabla E.8: Valores de $(H^R)^1/RT_c$

P_r =	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	-11.062	-11.055	-11.044	-11.027	-10.992	-10.935	-10.872	-10.781
0.35	-10.640	-10.637	-10.632	-10.624	-10.609	-10.581	-10.554	-10.529
0.40	-10.121	-10.121	-10.121	-10.122	-10.123	-10.128	-10.135	-10.150
0.45	-9.525	-9.527	-9.531	-9.537	-9.549	-9.576	-9.611	-9.663
0.50	-8.888	-8.892	-8.899	-8.909	-8.932	-8.978	-9.030	-9.111
0.55	-8.238	-8.243	-8.252	-8.267	-8.298	-8.360	-8.425	-8.531
0.60	-7.596	-7.603	-7.614	-7.632	-7.669	-7.745	-7.824	-7.950
0.65	-6.980	-6.987	-6.997	-7.017	-7.059	-7.147	-7.239	-7.381
0.70	-6.388	-6.395	-6.407	-6.429	-6.475	-6.574	-6.677	-6.837
0.75	-5.824	-5.832	-5.845	-5.868	-5.918	-6.027	-6.142	-6.318
0.80	-5.285	-5.293	-5.306	-5.330	-5.385	-5.506	-5.632	-5.824
0.85	-4.763	-4.771	-4.784	-4.810	-4.872	-5.000	-5.149	-5.358
0.90	-4.249	-4.255	-4.268	-4.298	-4.371	-4.530	-4.688	-4.916
0.93	-3.934	-3.937	-3.951	-3.987	-4.073	-4.251	-4.422	-4.662
0.95	-3.712	-3.713	-3.730	-3.773	-3.873	-4.068	-4.248	-4.497
0.97	-3.470	-3.467	-3.492	-3.551	-3.670	-3.885	-4.077	-4.336
0.98	-3.332	-3.327	-3.363	-3.434	-3.568	-3.795	-3.992	-4.257
0.99	-3.164	-3.164	-3.223	-3.313	-3.464	-3.705	-3.909	-4.178
1.00	-2.471	-2.952	-3.065	-3.186	-3.358	-3.615	-3.825	-4.100
1.01	-1.375	-2.595	-2.880	-3.051	-3.251	-3.525	-3.742	-4.023
1.02	-1.180	-1.723	-2.650	-2.906	-3.142	-3.435	-3.661	-3.947
1.05	-0.877	-0.878	-1.496	-2.381	-2.800	-3.167	-3.418	-3.722
1.10	-0.617	-0.673	-0.617	-1.261	-2.167	-2.720	-3.023	-3.362
1.15	-0.459	-0.503	-0.487	-0.604	-1.497	-2.275	-2.641	-3.019
1.20	-0.349	-0.381	-0.381	-0.361	-0.934	-1.840	-2.273	-2.692
1.30	-0.203	-0.218	-0.218	-0.178	-0.300	-1.066	-1.592	-2.086
1.40	-0.111	-0.115	-0.128	-0.070	-0.044	-0.504	-1.012	-1.547
1.50	-0.049	-0.046	-0.032	0.008	0.078	-0.142	-0.556	-1.080
1.60	-0.005	0.004	0.023	0.065	0.151	0.082	-0.217	-0.689
1.70	0.027	0.040	0.063	0.109	0.202	0.223	0.028	-0.369
1.80,	0.051	0.067	0.094	0.143	0.241	0.317	0.203	-0.112
1.90	0.070	0.088	0.117	0.169	0.271	0.381	0.330	0.092
2.00	0.085	0.105	0.136	0.190	0.295	0.428	0.424	0.255
2.20	0.106	0.128	0.163	0.221	0.331	0.493	0.551	0.489
2.40	0.120	0.144	0.181	0.242	0.356	0.535	0.631	0.645
2.60	0.130	0.156	0.194	0.257	0.376	0.567	0.687	0.754
2.80	0.137	0.164	0.204	0.269	0.391	0.591	0.729	0.836
3.00	0.142	0.170	0.211	0.278	0.403	0.611	0.763	0.899
3.50	0.152	0.181	0.224	0.294	0.425	0.650	0.827	1.015
4.00	0.158	0.188	0.233	0.306	0.442	0.680	0.874	1.097

Tabla E.9: Valores de $(S^R)^0/R$

P_r =	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	-11.614	-10.008	-9.319	-8.635	-7.961	-7.574	-7.304	-7.099
0.35	-11.185	-9.579	-8.890	-8.205	-7.529	-7.140	-6.869	-6.663
0.40	- 10.802	-9.196	-8.506	-7.821	-7.144	-6.755	-6.483	-6.275
0.45	10.453	-8.847	-8.157	-7.472	-6.794	-6.404	-6.132	-5.924
0.50	-10.137	-8.531	-7.841	-7.156	-6.479	-6.089	-5.816	-5.608
0.55	-0.038	-8.245	-7.555	-6.870	-6.193	-5.803	-5.531	-5.324
0.60	-0.029	-7.983	-7.294	-6.610	-5.939	-5.544	-5.273	-5.066
0.65	-0.023	-0.122	-7.052	-6.368	-5.694	-5.306	-5.036	-4.830
0.70	-0.018	-0.096	-0.206	-6.140	-5.467	-5.082	-4.814	-4.610
0.75	-0.015	-0.078	-0.164	-5.917	-5.248	-4.866	-4.600	-4.399
0.80	-0.013	-0.064	-0.134	-0.294	-5.026	-4.694	-4.388	-4.191
0.85	-0.011	-0.054	-0.111	-0.239	-4.785	-4.418	-4.166	-3.976
0.90	-0.009	-0.046	-0.094	-0.199	-0.463	-4.145	-3.912	-3.738
0.93	-0.008	-0.042	-0.085	-0.179	-0.408	-0.750	-3.723	-3.569
0.95	-0.008	-0.039	-0.080	-0.168	-0.377	-0.671	-3.556	-3.433
0.97	-0.007	-0.037	-0.075	-0.157	-0.350	-0.607	-1.056	-3.259
0.98	-0.007	-0.036	-0.073	-0.153	-0.337	-0.580	-0.971	-3.142
0.99	-0.007	-0.035	-0.071	-0.148	-0.326	-0.555	-0.903	-2.972
1.00	-0.007	-0.034	-0.069	-0.144	-0.315	-0.532	-0.847	-2.178
1.01	-0.007	-0.033	-0.067	-0.139	-0.304	-0.510	-0.799	-1.391
1.02	-0.006	-0.032	-0.065	-0.135	-0.294	-0.491	-0.757	-1.225
1.05	-0.006	-0.030	-0.060	-0.124	-0.267	-0.439	-0.656	-0.965
1.10	-0.005	-0.026	-0.053	-0.108	-0.230	-0.371	-0.537	-0.742
1.15	-0.005	-0.023	-0.047	-0.096	-0.201	-0.319	-0.452	-0.607
1.20	-0.004	-0.021	-0.042	-0.085	-0.177	-0.277	-0.389	-0.512
1.30	-0.003	-0.017	-0.033	-0.068	-0.140	-0.217	-0.298	-0.385
1.40	-0.003	-0.014	-0.027	-0.056	-0.114	-0.174	-0.237	-0.303
1.50	-0.002	-0.011	-0.023	-0.046	-0.094	-0.143	-0.194	-0.246
1.60	-0.002	-0.010	-0.019	-0.039	-0.079	-0.120	-0.162	-0.204
1.70	-0.002	-0.008	-0.017	-0.033	-0.067	-0.102	-0.137	-0.172
1.80	-0.001	-0.007	-0.014	-0.029	-0.058	-0.088	-0.117	-0.147
1.90	-0.001	-0.006	-0.013	-0.025	-0.051	-0.076	-0.102	-0.127
2.00	-0.001	-0.006	-0.011	-0.022	-0.044	-0.067	-0.089	-0.111
2.20	-0.001	-0.004	-0.009	-0.018	-0.035	-0.053	-0.070	-0.087
2.40	-0.001	-0.004	-0.007	-0.014	-0.028	-0.042	-0.056	-0.070
2.60	-0.001	-0.003	-0.006	-0.012	-0.023	-0.035	-0.046	-0.058
2.80	-0.000	-0.002	-0.005	-0.010	-0.020	-0.029	-0.039	-0.048
3.00	-0.000	-0.002	-0.004	-0.008	-0.017	-0.025	-0.033	-0.041
3.50	-0.000	-0.001	-0.003	-0.006	-0.012	-0.017	-0.023	-0.029
4.00	-0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.009	-0.013	-0.017	-0.021

Tabla E.lO: Valores de $(S^R)^1/R$

P_r = / T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	-16.782	-16.774	-16.764	-16.744	-16.705	-16.665	-16.626	-16.586
0.35	-15.413	-15.408	-15.401	-15.387	-15.359	-15.333	-15.305	-15.278
0.40	-13.990	-13.986	-13.981	-13.972	-13.953	-13.934	-13.915	-13.896
0.45	-12.564	-12.561	-12.558	-12.551	-12.537	-12.523	-12.509	-12.496
0.50	-11.202	-11.200	-11.197	-11.092	-11.082	-11.172	-11.162	-11.153
0.55	-0.115	-9.948	-9.946	-9.942	-9.935	-9.928	-9.921	-9.914
0.60	-0.078	-8.828	-8.826	-8.823	-8.817	-8.811	-8.806	-8.799
0.65	-0.055	-0.309	-7.832	-7.829	-7.824	-7.819	-7.815	-7.510
0.70	-0.040	-0.216	-0.491	-6.951	-6.945	-6.941	-6.937	-6.933
0.75	-0.029	-0.156	-0.340	-6.173	-6.167	-6.162	-6.158	-6.155
0.80	-0.022	-0.116	-0.246	-0.578	-5.475	-5.468	-5.462	-5.458
0.85	-0.017	-0.088	-0.183	-0.400	-4.853	-4.841	-4.832	-4.826
0.90	-0.013	-0.068	-0.140	-0.301	-0.744	-4.269	-4.249	-4.238
0.93	-0.011	-0.058	-0.120	-0.254	-0.593	-1.219	-3.914	-3.894
0.95	-0.010	-0.053	-0.109	-0.228	-0.517	-0.961	-3.697	-3.658
0.97	-0.010	-0.048	-0.099	-0.206	-0.456	-0.797	-1.570	-3.406
0.98	-0.009	-0.046	-0.094	-0.196	-0.429	-0.734	-1.270	-3.264
0.99	-0.009	-0.044	-0.090	-0.186	-0.405	-0.680	-1.098	-3.093
1.00	-0.008	-0.042	-0.086	-0.177	-0.382	-0.632	-0.977	-2.399
1.01	-0.008	-0.040	-0.082	-0.169	-0.361	-0.590	-0.883	-1.306
1.02	-0.008	-0.039	-0.078	-0.161	-0.342	-0.552	-0.807	-1.113
1.05	-0.007	-0.034	-0.069	-0.140	-0.292	-0.460	-0.642	-0.820
1.10	-0.005	-0.028	-0.055	-0.112	-0.229	-0.350	-0.470	-0.577
1.15	-0.005	-0.023	-0.045	-0.091	-0.183	-0.275	-0.361	-0.437
1.20	-0.004	-0.019	-0.037	-0.075	-0.149	-0.220	-0.286	-0.343
1.30	-0.003	-0.013	-0.026	-0.052	-0.102	-0.148	-0.190	-0.226
1.40	-0.002	-0.010	-0.019	-0.037	-0.072	-0.104	-0.133	-0.158
1.50	-0.001	-0.007	-0.014	-0.027	-0.053	-0.076	-0.097	-0.115
1.60	-0.001	-0.005	-0.011	-0.021	-0.040	-0.057	-0.073	-0.086
1.70	-0.001	-0.004	-0.008	-0.016	-0.031	-0.044	-0.056	-0.067
1.80	-0.001	-0.003	-0.006	-0.013	-0.024	-0.035	-0.044	-0.053
1.90	-0.001	-0.003	-0.005	-0.010	-0.019	-0.028	-0.036	-0.043
2.00	-0.000	-0.002	-0.004	-0.008	-0.016	-0.023	-0.029	-0.035
2.20	-0.000	-0.001	-0.003	-0.006	-0.011	-0.016	-0.021	-0.025
2.40	-0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.008	-0.012	-0.015	-0.019
2.60	-0.000	-0.001	-0.002	-0.003	-0.006	-0.009	-0.012	-0.015
2.80	-0.000	-0.001	-0.001	-0.003	-0.005	-0.008	-0.010	-0.012
3.00	-0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.004	-0.006	-0.008	-0.010
3.50	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.003	-0.004	-0.006	-0.007
4.00	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.003	-0.005	-0.006

Tabla E.11: Valores de $(S^R)^0/R$

P_r =	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	-7.099	-6.935	-6.740	-6.497	-6.180	-5.847	-5.683	-5.578
0.35	-6.663	-6.497	-6.299	-6.052	-5.728	-5.376	-5.194	-5.060
0.40	-6.275	-6.109	-5.909	-5.660	-5.330	-4.967	-4.772	-4.619
0.45	-5.924	-5.757	-5.557	-5.306	-4.974	-4.603	-4.401	-4.234
0.50	-5.608	-5.441	-5.240	-4.989	-4.656	-4.282	-4.074	-3.899
0.55	-5.324	-5.157	-4.956	-4.706	-4.373	-3.998	-3.788	-3.607
0.60	-5.066	-4.900	-4.700	-4.451	-4.120	-3.747	-3.537	-3.353
0.65	-4.830	-4.665	-4.467	-4.220	-3.892	-3.523	-3.315	-3.131
0.70	-4.610	-4.446	-4.250	-4.007	-3.684	-3.322	-3.117	-2.935
0.75	-4.399	-4.238	-4.045	-3.807	-3.491	-3.138	-2.939	-2.761
0.80	-4.191	-4.034	-3.846	-3.615	-3.310	-2.970	-2.777	-2.605
0.85	-3.976	-3.825	-3.646	-3.425	-3.135	-2.812	-2.629	-2.463
0.90	-3.738	-3.599	-3.434	-3.231	-2.964	-2.663	-2.491	-2.334
0.93	-3.569	-3.444	-3.295	-3.108	-2.860	-2.577	-2.412	-2.262
0.95	-3.433	-3.326	-3.193	-3.023	-2.790	-2.520	-2.362	-2.215
0.97	-3.259	-3.188	-3.081	-2.932	-2.719	-2.463	-2.312	-2.170
0.98	-3.142	-3.106	-3.019	-2.884	-2.682	-2.436	-2.287	-2.148
0.99	-2.972	-3.010	-2.953	-2.835	-2.646	-2.408	-2.263	-2.126
1.00	-2.178	-2.893	-2.879	-2.784	-2.609	-2.380	-2.239	-2.105
1.01	-1.391	-2.736	-2.798	-2.730	-2.571	-2.352	-2.215	-2.083
1.02	-1.225	-2.495	-2.706	-2.673	-2.533	-2.325	-2.191	-2.062
1.05	-0.965	-1.523	-2.328	-2.483	-2.415	-2.242	-2.121	-2.001
1.10	-0.742	-1.012	-1.557	-2.081	-2.202	-2.104	-2.007	-1.903
1.15	-0.607	-0.790	-1.126	-1.649	-1.968	-1.966	-1.897	-1.810
1.20	-0.512	-0.651	-0.890	-1.308	-1.727	-1.827	-1.789	-1.722
1.30	-0.385	-0.478	-0.628	-0.891	-1.299	-1.554	-1.581	-1.556
1.40	-0.303	-0.375	-0.478	-0.663	-0.990	-1.303	-1.386	-1.402
1.50	-0.246	-0.299	-0.381	-0.520	-0.777	-1.088	-1.208	-1.260
1.60	-0.204	-0.247	-0.312	-0.421	-0.628	-0.913	-1.050	-1.130
1.70	-0.172	-0.208	-0.261	-0.350	-0.519	-0.773	-0.915	-1.013
1.80	-0.147	-0.177	-0.222	-0.296	-0.438	-0.661	-0.799	-0.908
1.90	-0.127	-0.153	-0.191	-0.255	-0.375	-0.570	-0.702	-0.815
2.00	-0.111	-0.134	-0.167	-0.221	-0.625	-0.497	-0.620	-0.733
2.20	-0.087	-0.105	-0.130	-0.172	-0.251	-0.388	-0.492	-0.599
2.40	-0.070	-0.084	-0.104	-0.138	-0.201	-0.311	-0.399	-0.496
2.60	-0.058	-0.069	-0.086	-0.113	-0.164	-0.255	-0.329	-0.416
2.80	-0.048	-0.058	-0.072	-0.094	-0.137	-0.213	-0.277	-0.353
3.00	-0.041	-0.049	-0.061	-0.080	-0.116	-0.181	-0.236	-0.303
3.50	-0.029	-0.034	-0.042	-0.056	-0.081	-0.126	-0.166	-0.216
4.00	-0.021	-0.025	-0.031	-0.041	-0.059	-0.093	-0.123	-0.162

Tabla E.12: Valores de $(S^R)^1/R$

P_r =	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	-16.586	-16.547	-16.488	-16.390	-16.195	-15.837	-15.468	-14.925
0.35	-15.278	-15.251	-15.211	-15.144	-15.011	-14.751	-14.496	-14.153
0.40	-13.896	-13.877	-13.849	-13.803	-13.714	-13.541	-13.376	-13.144
0.45	-12.496	-12.482	-12.462	-12.430	-12.367	-12.248	-12.145	-11.999
0.50	-11.153	-11.143	-11.129	-11.107	-11.063	-10.985	-10.920	-10.836
0.55	-9.914	-9.907	-9.897	-9.882	-9.853	-9.806	-9.769	-9.732
0.60	-8.799	-8.794	-8.787	-8.777	-8.760	-8.736	-8.723	-8.720
0.65	-7.810	-7.807	-7.801	-7.794	-7.784	-7.779	-7.785	-7.811
0.70	-6.933	-6.930	-6.926	-6.922	-6.919	-6.929	-6.952	-7.002
0.75	-6.155	-6.152	-6.149	-6.147	-6.149	-6.174	-6.213	-6.285
0.80	-5.458	-5.455	-5.453	-5.452	-5.461	-5.501	-5.555	-5.648
0.85	-4.826	-4.822	-4.820	-4.822	-4.839	-4.898	-4.969	-5.082
0.90	-4.238	-4.232	-4.230	-4.236	-4.267	-4.351	-4.442	-4.578
0.93	-3.894	-3.885	-3.884	-3.896	-3.941	-4.046	-4.151	-4.300
0.95	-3.658	-3.647	-3.648	-3.669	-3.728	-3.851	-3.966	-4.125
0.97	-3.406	-3.391	-3.401	-3.437	-3.517	-3.661	-3.788	-3.957
0.98	-3.264	-3.247	-3.268	-3.318	-3.412	-3.569	-3.701	-3.875
0.99	-3.093	-3.082	-3.126	-3.195	-3.306	-3.477	-3.616	-3.796
1.00	-2.399	-2.868	-2.967	-3.067	-3.200	-3.387	-3.532	-3.717
1.01	-1.306	-2.513	-2.784	-2.933	-3.094	-3.297	-3.450	-3.640
1.02	-1.113	-1.655	-2.557	-2.790	-2.986	-3.209	-3.369	-3.565
1.05	-0.820	-0.831	-1.443	-2.283	-2.655	-2.949	-3.134	-3.348
1.10	-0.577	-0.640	-0.618	-1.241	-2.067	-2.534	-2.767	-3.013
1.15	-0.437	-0.489	-0.502	-0.654	-1.471	-2.138	-2.428	-2.708
1.20	-0.343	-0.385	-0.412	-0.447	-0.991	-1.767	-2.115	-2.430
1.30	-0.226	-0.254	-0.282	-0.300	-0.481	-1.147	-1.569	-1.944
1.40	-0.158	-0.178	-0.200	-0.220	-0.290	-0.730	-1.138	-1.544
1.50	-0.115	-0.130	-0.147	-0.166	-0.206	-0.479	-0.823	-1.222
1.60	-0.086	-0.098	-0.112	-0.129	-0.159	-0.334	-0.604	-0.969
1.70	-0.067	-0.076	-0.087	-0.102	-0.127	-0.248	-0.456	-0.775
1.80	-0.053	-0.060	-0.070	-0.083	-0.105	-0.195	-0.355	-0.628
1.90	-0.043	-0.049	-0.057	-0.069	-0.089	-0.160	-0.286	-0.518
2.00	-0.035	-0.040	-0.048	-0.058	-0.077	-0.136	-0.238	-0.434
2.20	-0.025	-0.029	-0.035	-0.043	-0.060	-0.105	-0.178	-0.322
2.40	-0.019	-0.022	-0.027	-0.034	-0.048	-0.086	-0.143	-0.254
2.60	-0.015	-0.018	-0.021	-0.028	-0.041	-0.074	-0.120	-0.210
2.80	-0.012	-0.014	-0.018	-0.023	-0.025	-0.065	-0.104	-0.180
3.00	-0.010	-0.012	-0.015	-0.020	-0.031	-0.058	-0.093	-0.158
3.50	-0.007	-0.009	-0.011	-0.015	-0.024	-0.046	-0.073	-0.122
4.00	-0.006	-0.007	-0.009	-0.012	-0.020	-0.038	-0.060	-0.100

Tabla E.13: Valores de ϕ^0

P_r = / T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0034	0.0007	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
0.40	0.0272	0.0055	0.0028	0.0014	0.0007	0.0005	0.0004	0.0003
0.45	0.1321	0.0266	0.0135	0.0069	0.0036	0.0025	0.0020	0.0016
0.50	0.4529	0.0912	0.0461	0.0235	0.0122	0.0085	0.0067	0.0055
0.55	0.9817	0.2432	0.1227	0.0625	0.0325	0.0225	0.0176	0.0146
0.60	0.9840	0.5383	0.2716	0.1384	0.0718	0.0497	0.0386	0.0321
0.65	0.9886	0.9419	0.5212	0.2655	0.1374	0.0948	0.0738	0.0611
0.70	0.9908	0.9528	0.9057	0.4560	0.2360	0.1626	0.1262	0.1045
0.75	0.9931	0.9616	0.9226	0.7178	0.3715	0.2559	0.1982	0.1641
0.80	0.9931	0.9683	0.9354	0.8730	0.5445	0.3750	0.2904	0.2404
0.85	0.9954	0.9727	0.9462	0.8933	0.7534	0.5188	0.4018	0.3319
0.90	0.9954	0.9772	0.9550	0.9099	0.8204	0.6823	0.5297	0.4375
0.93	0.9954	0.9795	0.9594	0.9183	0.8375	0.7551	0.6109	0.5058
0.95	0.9954	0.9817	0.9616	0.9226	0.8472	0.7709	0.6668	0.5521
0.97	0.9954	0.9817	0.9638	0.9268	0.8570	0.7852	0.7112	0.5984
0.98	0.9954	0.9817	0.9638	0.9290	0.8610	0.7925	0.7211	0.6223
0.99	0.9977	0.9840	0.9661	0.9311	0.8650	0.7980	0.7295	0.6442
1.00	0.9977	0.9840	0.9661	0.9333	0.8690	0.8035	0.7379	0.6668
1.01	0.9977	0.9840	0.9683	0.9354	0.8730	0.8110	0.7464	0.6792
1.02	0.9977	0.9840	0.9683	0.9376	0.8770	0.8166	0.7551	0.6902
1.05	0.9977	0.9863	0.9705	0.9441	0.8872	0.8318	0.7762	0.7194
1.10	0.9977	0.9886	0.9750	0.9506	0.9016	0.8531	0.8072	0.7586
1.15	0.9977	0.9886	0.9795	0.9572	0.9141	0.8730	0.8318	0.7907
1.20	0.9977	0.9908	0.9817	0.9616	0.9247	0.8892	0.8531	0.8166
1.30	0.9977	0.9931	0.9863	0.9705	0.9419	0.9141	0.8872	0.8590
1.40	0.9977	0.9931	0.9886	0.9772	0.9550	0.9333	0.9120	0.8892
1.50	1.0000	0.9954	0.9908	0.9817	0.9638	0.9462	0.9290	0.9141
1.60	1.0000	0.9954	0.9931	0.9863	0.9727	0.9572	0.9441	0.9311
1.70	1.0000	0.9977	0.9954	0.9886	0.9772	0.9661	0.9550	0.9462
1.80	1.0000	0.9977	0.9954	0.9908	0.9817	0.9727	0.9661	0.9572
1.90	1.0000	0.9977	0.9954	0.9931	0.9863	0.9795	0.9727	0.9661
2.00	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9886	0.9840	0.9795	0.9727
2.20	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9931	0.9908	0.9886	0.9840
2.40	1.0000	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9931	0.9931
2.60	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9977
2.80	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023
3.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023	1.0046	1.0046
3.50	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023	1.0046	1.0069	1.0093
4.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0069	1.0093	1.0116

Tabla E.14: Valores de ϕ^1

P_r =	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.45	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
0.50	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0013	0.0013
0.55	0.9705	0.0069	0.0068	0.0068	0.0066	0.0065	0.0064	0.0063
0.60	0.9795	0.0327	0.0226	0.0223	0.0220	0.0216	0.0213	0.0210
0.65	0.9863	0.9311	0.0572	0.0568	0.0559	0.0551	0.0543	0.0535
0.70	0.9908	0.9528	0.9036	0.1182	0.1163	0.1147	0.1131	0.1116
0.75	0.9931	0.9683	0.9332	0.2112	0.2078	0.2050	0.2022	0.1994
0.80	0.9954	0.9772	0.9550	0.9057	0.3302	0.3257	0.3212	0.3168
0.85	0.9977	0.9863	0.9705	0.9375	0.4774	0.4708	0.4654	0.4590
0.90	0.9977	0.9908	0.9795	0.9594	0.9141	0.6323	0.6250	0.6165
0.93	0.9977	0.9931	0.9840	0.9705	0.9354	0.8953	0.7227	0.7144
0.95	0.9977	0.9931	0.9885	0.9750	0.9484	0.9183	0.7888	0.7797
0.97	1.0000	0.9954	0.9908	0.9795	0.9594	0.9354	0.9078	0.8413
0.98	1.0000	0.9954	0.9908	0.9817	0.9638	0.9440	0.9225	0.8729
0.99	1.0000	0.9954	0.9931	0.9840	0.9683	0.9528	0.9332	0.9036
1.00	1.0000	0.9977	0.9931	0.9863	0.9727	0.9594	0.9440	0.9311
1.01	1.0000	0.9977	0.9931	0.9885	0.9772	0.9638	0.9528	0.9462
1.02	1.0000	0.9977	0.9954	0.9908	0.9795	0.9705	0.9616	0.9572
1.05	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9885	0.9863	0.9840	0.9840
1.10	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0093	1.0163
1.15	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0116	1.0186	1.0257	1.0375
1.20	1.0000	1.0023	1.0046	1.0069	1.0163	1.0280	1.0399	1.0544
1.30	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0257	1.0399	1.0544	1.0716
1.40	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0304	1.0471	1.0642	1.0815
1.50	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0865
1.60	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0691	1.0865
1.70	1.0000	1.0046	1.0093	1.0163	1.0328	1.0496	1.0691	1.0865
1.80	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0840
1.90	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0815
2.00	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0304	1.0471	1.0642	1.0815
2.20	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0304	1.0447	1.0593	1.0765
2.40	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0280	1.0423	1.0568	1.0716
2.60	1.0000	1.0023	1.0069	1.0139	1.0257	1.0399	1.0544	1.0666
2.80	1.0000	1.0023	1.0065	1.0116	1.0257	1.0375	1.0496	1.0642
3.00	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0233	1.0352	1.0471	1.0593
3.50	1.0000	1.0023	1.0046	1.0023	1.0209	1.0304	1.0423	1.0520
4.00	1.0000	1.0023	1.0046	1.0093	1.0186	1.0280	1.0375	1.0471

Tabla E.15: Valores de ϕ^0

P_r =	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003
0.45	0.0016	0.0014	0.0012	0.0010	0.0008	0.0008	0.0009	0.0012
0.50	0.0055	0.0048	0.0041	0.0034	0.0028	0.0025	0.0027	0.0034
0.55	0.0146	0.0127	0.0107	0.0089	0.0072	0.0063	0.0066	0.0080
0.60	0.0321	0.0277	0.0234	0.0193	0.0154	0.0132	0.0135	0.0160
0.65	0.0611	0.0527	0.0445	0.0364	0.0289	0.0244	0.0245	0.0282
0.70	0.1045	0.0902	0.0759	0.0619	0.0488	0.0406	0.0402	0.0453
0.75	0.1641	0.1413	0.1188	0.0966	0.0757	0.0625	0.0610	0.0673
0.80	0.2404	0.2065	0.1738	0.1409	0.1102	0.0899	0.0867	0.0942
0.85	0.3319	0.2858	0.2399	0.1945	0.1517	0.1227	0.1175	0.1256
0.90	0.4375	0.3767	0.3162	0.2564	0.1995	0.1607	0.1524	0.1611
0.93	0.5058	0.4355	0.3656	0.2972	0.2307	0.1854	0.1754	0.1841
0.95	0.5521	0.4764	0.3999	0.3251	0.2523	0.2028	0.1910	0.2000
0.97	0.5984	0.5164	0.4345	0.3532	0.2748	0.2203	0.2075	0.2163
0.98	0.6223	0.5370	0.4529	0.3681	0.2864	0.2296	0.2158	0.2244
0.99	0.6442	0.5572	0.4699	0.3828	0.2978	0.2388	0.2244	0.2328
1.00	0.6668	0.5781	0.4875	0.3972	0.3097	0.2483	0.2328	0.2415
1.01	0.6792	0.5970	0.5047	0.4121	0.3214	0.2576	0.2415	0.2500
1.02	0.6902	0.6166	0.5224	0.4266	0.3334	0.2673	0.2506	0.2582
1.05	0.7194	0.6607	0.5728	0.4710	0.3690	0.2958	0.2773	0.2844
1.10	0.7586	0.7112	0.6412	0.5408	0.4285	0.3451	0.3228	0.3296
1.15	0.7907	0.7499	0.6918	0.6026	0.4875	0.3954	0.3690	0.3750
1.20	0.8166	0.7834	0.7328	0.6546	0.5420	0.4446	0.4150	0.4198
1.30	0.8590	0.8318	0.7943	0.7345	0.6383	0.5383	0.5058	0.5093
1.40	0.8892	0.8690	0.8395	0.7925	0.7145	0.6237	0.5902	0.5943
1.50	0.9141	0.8974	0.8730	0.8375	0.7745	0.6966	0.6668	0.6714
1.60	0.9311	0.9183	0.8995	0.8710	0.8222	0.7586	0.7328	0.7430
1.70	0.9462	0.9354	0.9204	0.8995	0.8610	0.8091	0.7907	0.8054
1.80	0.9572	0.9484	0.9376	0.9204	0.8913	0.8531	0.8414	0.8590
1.90	0.9661	0.9594	0.9506	0.9376	0.9162	0.8872	0.8831	0.9057
2.00	0.9727	0.9683	0.9616	0.9528	0.9354	0.9183	0.9183	0.9462
2.20	0.9840	0.9817	0.9795	0.9727	0.9661	0.9616	0.9727	1.0093
2.40	0.9931	0.9908	0.9908	0.9886	0.9863	0.9931	1.0116	1.0568
2.60	0.9977	0.9977	0.9977	0.9977	1.0023	1.0162	1.0399	1.0889
2.80	1.0023	1.0023	1.0046	1.0069	1.0116	1.0328	1.0593	1.1117
3.00	1.0046	1.0069	1.0069	1.0116	1.0209	1.0423	1.0740	1.1298
3.50	1.0093	1.0116	1.0139	1.0186	1.0304	1.0593	1.0914	1.1508
4.00	1.0116	1.0139	1.0162	1.0233	1.0375	1.0666	1.0990	1.1588

Tabla E.16: **Valores** de ϕ^1

P_r =	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.45	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
0.50	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0011	0.0009	0.0008	0.0006
0.55	0.0063	0.0062	0.0061	0.0058	0.0053	0.0045	0.0039	0.0031
0.60	0.0210	0.0207	0.0202	0.0194	0.0179	0.0154	0.0133	0.0108
0.65	0.0536	0.0527	0.0516	0.0497	0.0461	0.0401	0.0350	0.0289
0.70	0.1117	0.1102	0.1079	0.1040	0.0970	0.0851	0.0752	0.0629
0.75	0.1995	0.1972	0.1932	0.1871	0.1754	0.1552	0.1387	0.1178
0.80	0.3170	0.3133	0.3076	0.2978	0.2812	0.2512	0.2265	0.1954
0.85	0.4592	0.4539	0.4457	0.4325	0.4093	0.3698	0.3365	0.2951
0.90	0.6166	0.6095	0.5998	0.5834	0.5546	0.5058	0.4645	0.4130
0.93	0.7145	0.7063	0.6950	0.6761	0.6457	0.5916	0.5470	0.4898
0.95	0.7798	0.7691	0.7568	0.7379	0.7063	0.6501	0.6026	0.5432
0.97	0.8414	0.8318	0.8185	0.7998	0.7656	0.7096	0.6607	0.5984
0.98	0.8730	0.8630	0.8492	0.8298	0.7962	0.7379	0.6887	0.6266
0.99	0.9036	0.8913	0.8790	0.8590	0.8241	0.7674	0.7178	0.6546
1.00	0.9311	0.9204	0.9078	0.8872	0.8531	0.7962	0.7464	0.6823
1.01	0.9462	0.9462	0.9333	0.9162	0.8831	0.8241	0.7745	0.7096
1.02	0.9572	0.9661	0.9594	0.9419	0.9099	0.8531	0.8035	0.7379
1.05	0.9840	0.9954	1.0186	1.0162	0.9886	0.9354	0.8872	0.8222
1.10	1.0162	1.0280	1.0593	1.0990	1.1015	1.0617	1.0186	0.9572
1.15	1.0375	1.0520	1.0814	1.1376	1.1858	1.1722	1.1403	1.0864
1.20	1.0544	1.0691	1.0990	1.1588	1.2388	1.2647	1.2474	1.2050
1.30	1.0715	1.0914	1.1194	1.1776	1.2853	1.3868	1.4125	1.4061
1.40	1.0814	1.0990	1.1298	1.1858	1.2942	1.4488	1.5171	1.5524
1.50	1.0864	1.1041	1.1350	1.1858	1.2942	1.4689	1.5740	1.6520
1.60	1.0864	1.1041	1.1350	1.1858	1.2883	1.4689	1.5996	1.7140
1.70	1.0864	1.1041	1.1324	1.1803	1.2794	1.4622	1.6033	1.7458
1.80	1.0839	1.1015	1.1298	1.1749	1.2706	1.4488	1.5959	1.7620
1.90	1.0814	1.0990	1.1272	1.1695	1.2618	1.4355	1.5849	1.7620
2.00	1.0814	1.0965	1.1220	1.1641	1.2503	1.4191	1.5704	1.7539
2.20	1.0765	1.0914	1.1143	1.1535	1.2331	1.3900	1.5346	1.7219
2.40	1.0715	1.0864	1.1066	1.1429	1.2190	1.3614	1.4997	1.6866
2.60	1.0666	1.0814	1.1015	1.1350	1.2023	1.3397	1.4689	1.6482
2.80	1.0641	1.0765	1.0940	1.1272	1.1912	1.3183	1.4388	1.6144
3.00	1.0593	1.0715	1.0889	1.1194	1.1803	1.3002	1.4158	1.5813
3.50	1.0520	1.0617	1.0789	1.1041	1.1561	1.2618	1.3614	1.5101
4.00	1.0471	1.0544	1.0691	1.0914	1.1403	1.2303	1.3213	1.4555

APÉNDICE F

TABLAS DE VAPOR

Tabla E1 **Propiedades de vapor saturado, unidades SI**

Tabla F.2 **Propiedades de vapor sobrecalentado, unidades SI**

Tabla F.3 **Propiedades de vapor saturado, unidades inglesas**

Tabla F.4 **Propiedades de vapor sobrecalentado, unidades inglesas**

Todas las tablas se han generado mediante programas de computadora basados en "The 1976 IFC[1] Formulation for Industrial Use: A Formulation of the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance", publicadas en las *ASME* Steam *Tables*, 4a. ed., Ap. 1, pp. 11-29, The Am. Soc. Mech. Engrs., Nueva York, 1979.

"International Fbrmulation Committee.

Tabla F.1: Vapor saturado, unidades SI

V = VOLUMEN ESPECÍFICO $cm^3\ g^{-1}$
U = ENERGÍA INTERNA ESPECÍFICA $kJ\ kg^{-1}$
H = ENTALPÍA ESPECÍFICA $kJ\ kg^{-1}$
S = ENTROPÍA ESPECÍFICA $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$

			VOLUMEN ESPECIFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t °C	T K	P kPa	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
0	[illegible]	[illegible]		206300.	206300.	-0.04	2375.7	2375.6	-0.04	2501.7	2501.6	0.0000	9.1578	9.1578
0.01	273.16	0.611	1.000.000	206200.	206200.	0.00	2375.6	2375.6	0.00	2501.6	2501.6	0.0000	9.1575	9.1575
1	274.15	0.657	1.000	192600.	192600.	4.17	2372.7	2376.9	4.17	2499.2	2503.4	0.0153	9.1158	9.1311
2	275.15	0.705	1.000	179900.	179900.	6.39	2369.9	2376.3	8.39	2496.8	2505.2	0.0306	9.0741	9.1047
3	276.15	0.757	1.000	168200.	166200.	12.60	2367.1	2379.7	12.60	2494.5	2507.1	0.0459	9.0326	9.0765
4	277.15	0.613	1.000	157300.	157300.	16.60	2364.3	2361.1	16.80	2492.1	2508.9	0.0611	8.9915	9.0526
5	278.15	0.672	1.000	147200.	147200.	21.01	2361.4	2362.4	21.01	2489.7	2510.7	0.0762	6.9507	9.0269
6	279.15	0.935	1.000	137600.	137800.	25.21	2356.6	2363.6	25.21	2487.4	2512.6	0.0913	6.9102	9.0014
7	280.15	1.001	1.000	129100.	129100.	29.41	2355.8	2385.2	29.41	2485.0	2514.4	0.1063	8.8699	8.9762
8	261.15	1.072	1.000	121000.	121000.	33.60	2353.0	2386.6	33.60	2482.6	2516.2	0.1213	8.8300	8.9513
9	262.15	1.147	1.000	113400.	113400.	37.60	2350.1	2387.9	37.60	2480.3	2516.1	0.1362	8.7903	6.9265
10	283.15	1.227	1.000	106400.	106400.	41.99	2347.3	2389.3	41.99	2477.9	2519.9	0.1510	8.7510	6.9020
11	284.15	1.312	1.000	99910.	99910.	46.18	2344.5	2390.7	46.19	2475.5	2521.7	0.1658	8.7119	8.8778
12	265.15	1.401	1.000	93630.	93840.	50.36	2341.7	2392.1	50.38	2473.2	2523.6	0.1605	8.6731	6.6536
13	266.15	1.497	1.001	66160.	66160.	54.56	2336.9	2393.4	54.57	2470.8	2525.4	0.1952	8.6345	8.8297
14	287.15	1.597	1.001	62900.	62900.	56.75	2338.1	2394.8	58.75	2468.5	2527.2	0.2098	8.5963	8.8060
15	266.15	1.704	1.001	77960.	77960.	62.94	2333.2	2396.2	62.94	2466.1	2529.1	0.2243	8.5582	6.7626
16	289.15	1.617	1.001	73380.	73360.	67.12	2330.4	2397.6	67.13	2463.6	2530.9	0.2388	8.5205	6.7593
17	290.15	1.936	1.001	69090.	69090.	71.31	2327.6	2398.9	71.31	2461.4	2532.7	0.2533	6.4630	8.7363
18	291.15	2.062	1.001	65090.	65090.	75.49	2324.6	2400.3	75.50	2459.0	2534.5	0.2677	6.4458	6.7135
19	292.15	2.196	1.002	61340.	61340.	79.68	2322.0	2401.7	79.68	2456.7	2536.4	0.2820	8.4088	8.6906
20	293.15	2.337	1.002	57840.	57840.	83.66	2319.2	2403.0	63.86	2454.3	2536.2	0.2963	8.3721	6.6664
21	294.15	2.465	1.002	54560.	54560.	66.04	2316.4	2404.4	88.04	2452.0	2540.0	0.3105	8.3356	8.6462
22	295.15	2.642	1.002	51490.	51490.	92.22	2313.6	2405.8	92.23	2449.6	2541.8	0.3247	8.2994	8.6241
23	296.15	2.606	1.002	48620.	48620.	96.40	2310.7	2407.1	96.41	2447.2	2543.6	0.3369	8.2634	8.6023
24	297.15	2.962	1.003	45920.	45930.	100.6	2307.9	2406.5	100.6	2444.9	2545.5	0.3530	8.2277	8.5606
25	296.15	3.166	1.003	43400.	43400.	104.8	2305.1	2409.9	104.8	2442.5	2547.3	0.3670	8.1922	6.5592
26	299.15	3.360	1.003	41030.	41030.	108.9	2302.3	2411.2	108.9	2440.2	2549.1	0.3610	6.1569	8.5379
27	300.15	3.564	1.003	36610.	36610.	113.1	2299.5	2412.6	113.1	2437.6	2550.9	0.3949	8.1216	6.5166
28	301.15	3.776	1.004	36730.	36730.	117.3	2296.7	2414.0	117.3	2435.4	2552.7	0.4088	8.0870	8.4959
29	302.15	4.004	1.004	34770.	34770.	121.5	2293.8	2415.3	121.5	2433.1	2554.5	0.4227	8.0524	8.4751

30	303.15	4.241	1.004	32930.	32930.	125.7	2291.0	2416.7	125.7	2430.7	2556.4	0.4365	8.0180	8.4546
31	304.15	4.491	1.005	31200.	31200.	129.8	2288.2	2418.0	129.8	2428.3	2558.2	0.4503	7.9839	8.4342
32	305.15	4.753	1.005	29570.	29570.	134.0	2285.4	2419.4	134.0	2425.9	2560.0	0.4640	7.9500	8.4140
33	306.15	5.029	1.005	28040.	26040.	138.2	2282.6	2420.8	138.2	2423.6	2661.8	0.4777	7.9163	8.3939
34	307.15	5.318	1.008	26600.	26600.	142.4	2279.7	2422.1	142.4	2421.2	2563.6	0.4913	7.8828	8.3740
35	308.15	5.822	1.006	25240.	25240.	146.6	2276.9	2423.5	146.8	2418.8	2565.4	0.5049	7.8495	8.3643
36	309.15	5.940	1.006	23970.	23970.	150.7	2274.1	2424.8	150.7	2416.4	2587.2	0.5194	7.8184	8.3349
37	310.15	8.274	1.007	22760.	22760.	154.9	2271.3	2426.2	154.9	2414.1	2569.0	0.5319	7.7835	8.3154
38	311.15	8.824	1.007	21630.	21630.	159.1	2268.4	2427.5	159.1	2411.7	2570.8	0.5453	7.7509	8.2962
39	312.15	6.991	1.007	20560.	20580.	183.3	2265.6	2428.9	163.3	2409.3	2572.6	0.5588	7.7184	8.2772
40	313.15	7.375	1.008	19550.	19550.	187.4	2262.8	2430.2	167.5	2408.9	2574.4	0.5721	7.6881	8.2583
41	314.15	7.777	1.008	18590.	18690.	171.6	2259.9	2431.8	171.8	2404.5	2576.2	0.5854	7.6641	8.2395
42	315.15	8.198	1.009	17690.	17890.	175.8	2257.1	2432.9	175.8	2402.1	2577.9	0.5967	7.6222	8.2209
43	318.15	8.639	1.009	16840.	16840.	180.0	2254.3	2434.2	180.0	2399.7	2579.7	0.6120	7.5905	8.2025
44	317.15	9.100	1.009	16040.	18040.	184.2	2251.4	2435.6	184.2	2397.3	2581.5	0.6252	7.5590	8.1842
45	318.15	9.582	1.010	15280.	15280.	188.3	2248.6	2436.9	186.4	2394.9	2583.3	0.6383	7.5277	8.1661
46	319.15	10.09	1.010	14560.	14560.	192.5	2245.7	2438.3	192.5	2392.5	2585.1	0.6514	7.4968	8.1481
47	320.15	10.61	1.011	13880.	13880.	196.7	2242.9	2439.8	198.7	2390.1	2686.9	0.6645	7.4657	8.1302
48	321.15	11.18	1.011	13230.	13230.	200.9	2240.0	2440.9	200.9	2387.7	2588.8	0.6778	7.4350	8.1125
49	322.15	ll.74	1.012	12820.	12820.	205.1	2237.2	2442.3	205.1	2385.3	2590.4	0.6906	7.4044	8.0950
50	323.15	12.34	1.012	12040.	12050.	209.2	2234.3	2443.6	209.3	2382.9	2592.2	0.7035	7.3741	8.0776
51	324.15	12.96	1.013	11500.	11500.	213.4	2231.5	2444.9	213.4	2380.5	2593.9	0.7184	7.3439	8.0603
52	325.15	13.61	1.013	10980.	10980.	217.6	2226.8	2446.2	217.6	2378.1	2595.7	0.7293	7.3138	8.0432
53	328.15	14.29	1.014	10490.	10490.	221.8	2225.8	2447.6	221.8	2375.7	2597.5	0.7422	7.2840	8.0282
54	327.15	15.00	1.014	10020.	10020.	226.0	2222.9	2448.9	226.0	2373.2	2599.2	0.7550	7.2543	8.0093
55	328.15	15.74	1.015	9577.9	9578.9	230.2	2220.0	2450.2	230.2	2370.8	2601.0	0.7677	7.2248	7.9925
56	329.15	18.51	1.015	9157.7	9158.7	234.3	2217.2	2451.5	234.4	2368.4	2602.7	0.7804	7.1955	7.9759
57	330.15	17.31	1.016	8759.7	8759.8	239.5	2214.3	2452.8	238.5	2385.9	2804.5	0.7931	7.1863	7.9595
58	331.15	18.15	1.018	8379.8	8380.8	242.7	2211.4	2464.1	242.7	2363.5	2606.2	0.8058	7.1373	7.9431
59	332.15	19.02	1.017	8019.7	8020.8	246.9	2208.6	2455.4	246.9	2361.1	2606.0	0.8164	7.1085	7.9269
60	333.15	19.92	1.017	7677.5	7678.5	251.1	2205.7	2456.8	251.1	2358.6	2609.7	0.8310	7.0798	7.9108
61	334.15	20.86	1.018	7352.1	7353.2	255.3	2202.8	2458.1	255.3	2356.2	2811.4	0.84%	7.0513	7.8948
62	335.15	21.84	1.018	7042.7	7043.7	259.4	2199.9	2459.4	259.5	2353.7	2613.2	0.8660	7.0230	7.8790
83	336.15	22.86	1.019	6748.2	6749.3	263.6	2197.0	2460.7	263.8	2351.3	2614.9	0.8685	6.9948	7.8633
64	337.15	23.91	1.019	6468.0	6469.0	267.8	2194.1	2462.0	267.8	2346.8	2618.6	0.8809	6.9667	7.8477
85	338.15	25.01	1.020	6201.3	6202.3	272.0	2191.2	2463.2	272.0	2346.3	2818.4	0.8933	6.9388	7.8322
66	339.15	26.15	1.020	5947.2	5946.2	278.2	2168.3	2484.5	276.2	2343.9	2620.1	0.9057	6.9111	7.8168
67	340.15	27.33	1.021	5705.2	5708.2	280.4	2185.4	2465.8	280.4	2341.4	2621.8	0.9160	6.8835	7.8015
68	341.15	28.58	1.022	5474.6	5475.8	284.6	2182.5	2467.1	284.6	2338.9	2623.5	0.9303	6.8581	7.7864
89	342.15	29.84	1.022	5254.8	5255.8	288.8	2179.6	2468.4	288.8	2336.4	2625.2	0.9428	8.8288	7.7714
70	343.15	31.16	1.023	5045.2	5046.3	292.9	2178.7	2469.7	293.0	2334.0	2628.9	0.9548	8.8017	7.7565
71	344.15	32.53	1.023	4845.4	4846.4	297.1	2173.8	2470.9	297.2	2331.5	2828.6	0.9670	6.7747	7.7417
72	345.15	33.96	1.024	4654.7	4655.7	301.3	2170.9	2472.2	301.4	2329.0	2630.3	0.9792	8.7478	7.7270
73	346.15	35.43	1.025	4472.7	4473.7	305.5	2188.0	2473.5	305.5	2326.5	2632.0	0.9913	6.7211	7.7124
74	347.15	38.96	1.025	4299.0	4300.0	309.7	2165.1	2474.8	309.7	2324.0	2633.7	1.0034	8.6945	7.6979

Tabla El: Vapor saturado, unidades SI (Continuación)

			VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t °C	T K	P kPa	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
75	348.15	38.55	1.028	4133.1	4134.1	313.9	2182.1	2478.0	313.9	2321.5	2835.4	1.0154	8.8881	7.8835
76	349.15	40.19	1.027	3974.6	3975.7	318.1	2159.2	2477.3	318.1	2318.9	2837.1	1.0275	8.8418	7.8893
77	350.15	41.89	1.027	3823.3	3824.3	322.3	2158.3	2470.5	322.3	2318.4	2838.7	1.0395	8.8158	7.8551
78	351.15	43.85	1.028	3879.8	3879.8	328.5	2153.3	2479.0	328.5	2313.9	2840.4	1.0514	8.5898	7.8410
79	352.15	45.47	1.029	3540.3	3541.3	330.7	2150.4	2481.1	330.7	2311.4	2842.1	1.0834	8.5837	7.8271
80	353.15	47.38	1.029	3408.1	3409.1	334.9	2147.4	2482.3	334.9	2308.8	2843.8	1.0753	8.5380	7.8132
81	354.15	49.31	1.030	3281.8	3282.8	339.1	2144.5	2483.5	339.1	2308.3	2845.4	1.0871	8.5123	7.5995
82	355.15	51.33	1.031	3180.8	3181.8	343.3	2141.5	2484.8	343.3	2303.8	2847.1	1.0990	8.4888	7.5858
83	358.15	53.42	1.031	3044.8	3045.8	347.5	2138.8	2498.0	347.5	2301.2	2848.7	1.1108	8.4815	7.5722
84	357.15	55.57	1.032	2933.9	2935.0	351.7	2135.8	2487.3	351.7	2298.8	2850.4	1.1225	8.4382	7.5507
85	358.15	57.80	1.033	2827.0	2828.8	355.9	2132.8	2488.5	355.9	2298.1	2852.0	1.1343	8.4111	7.5454
86	359.15	80.11	1.033	2728.1	2727.2	380.1	2129.7	2489.7	380.1	2293.5	2853.8	1.1480	8.3981	7.5321
87	380.15	82.49	1.034	2828.8	2829.8	384.3	2128.7	2490.9	384.3	2290.9	2855.3	1.1577	8.3812	7.5189
88	381.15	84.95	1.035	2535.4	2538.5	368.5	2123.7	2492.2	388.5	2288.4	2858.9	1.1893	8.3385	7.5058
89	382.15	87.49	1.035	2448.0	2447.0	372.7	2120.7	2493.4	372.7	2285.8	2858.5	1.1809	8.3119	7.4928
90	383.15	70.11	1.038	2380.3	2381.3	378.9	2117.7	2494.6	378.9	2283.2	2880.1	1.1925	8.2873	7.4799
91	384.15	72.81	1.037	2278.0	2279.1	381.1	2114.7	2495.8	391.1	2280.8	2861.7	1.2041	8.2829	7.4870
92	385.15	75.81	1.038	2199.2	2200.2	385.3	2111.7	2497.0	385.4	2278.0	2883.4	1.2158	8.2387	7.4543
93	388.15	78.49	1.038	2123.5	2124.5	389.5	2108.7	2498.2	389.8	2275.4	2885.0	1.2271	8.2145	7.4418
94	387.15	81.48	1.039	2050.9	2051.9	393.7	2105.7	2499.4	393.8	2272.8	2888.8	1.2388	8.1905	7.4291
95	388.15	84.53	1.040	1981.2	1982.2	397.9	2102.7	2500.8	398.0	2270.2	2888.1	1.2501	8.1885	7.4188
96	389.15	87.89	1.041	1914.3	1915.3	402.1	2099.7	2501.8	402.2	2287.5	2889.7	1.2815	8.1427	7.4042
97	370.15	90.94	1.041	1850.0	1851.0	408.3	2098.8	2503.0	408.4	2284.9	2871.3	1.2729	8.1190	7.3919
98	371.15	94.30	1.042	1788.3	1709.3	410.5	2093.8	2504.1	410.8	2282.2	2872.9	1.2942	8.0954	7.3798
99	372.15	97.78	1.043	1729.0	1730.0	414.7	2090.8	2505.3	414.8	2259.8	2874.4	1.2958	8.0719	7.3875
100	373.15	101.33	1.044	1872.0	1873.0	419.0	2087.5	2508.5	419.1	2258.9	2878.0	1.3089	8.0485	7.3554
102	375.15	108.78	1.045	1564.5	1585.5	427.4	2081.4	2508.8	427.5	2251.8	2879.1	1.3294	8.0021	7.3315
104	377.15	118.88	1.047	1485.1	1488.2	435.8	2075.3	2511.1	435.9	2248.3	2882.2	1.3518	5.9580	7.3078
106	379.15	125.04	1.049	1373.1	1374.2	444.3	2089.2	2513.4	444.4	2240.9	2885.3	1.3742	5.9104	7.2845
108	381.15	133.90	1.050	1287.9	1289.9	452.7	2083.0	2515.7	452.9	2235.4	2888.3	1.3984	5.8851	7.2815
110	383.15	143.27	1.052	1208.9	1209.9	481.2	2058.8	2518.0	481.3	2230.0	2891.3	1.4185	5.8203	7.2388
112	385.15	153.18	1.054	1135.8	1138.8	489.8	2050.8	2520.2	489.8	2224.5	2894.3	1.4405	5.7758	7.2184
114	387.15	183.82	1.055	1087.5	1088.5	470.1	2044.3	2522.4	470.3	2219.0	2897.2	1.4824	5.7310	7.1942
118	389.15	174.85	1.057	1004.2	1005.2	486.6	2038.1	2524.6	488.7	2213.4	2700.2	1.4842	5.8881	7.1723
118	391.15	188.28	1.059	945.3	946.3	495.0	2031.8	2528.8	495.2	2207.9	2703.1	1.5080	5.8447	7.1507
120	393.15	198.54	1.081	890.5	891.5	503.5	2025.4	2529.0	503.7	2202.2	2708.0	1.5278	5.8017	7.1293
122	395.15	211.45	1.082	839.4	840.5	512.0	2019.1	2531.1	512.2	2198.8	2708.8	1.5491	5.5590	7.1082
124	397.15	225.04	1.064	791.0	792.8	520.5	2012.7	2533.2	520.7	2190.9	2711.8	1.5708	5.5187	7.0873
128	399.15	239.33	1.066	747.3	748.4	529.0	2008.3	2535.3	529.2	2185.2	2714.4	1.5919	5.4747	7.0888
128	401.15	254.35	1.068	705.8	708.9	537.5	1999.9	2537.4	537.8	2179.4	2717.2	1.8132	5.4330	7.0482

130	403.15	270.13	1.070	667.1	668.1	546.0	1993.4	2539.4	546.3	2173.6	2719.9	1.8344	5.3917	7.0281
132	405.15	286.70	1.072	630.8	631.9	554.5	1986.9	2541.4	564.8	2167.8	2722.8	1.6555	5.3507	7.0061
134	407.15	304.07	1.074	596.9	598.0	563.1	1960.4.	2543.4	563.4	2161.9	2725.3	1.6765	5.3099	6.9884
136	409.15	322.29	1.076	565.1	566.2	571.6	1973.6	2545.4	572.0	2155.9	2727.9	1.6974	5.2695	6.9689
138	411.15	341.38	1.078	535.3	536.4	580.2	1967.2	2547.4	580.5	2150.0	2730.5	1.7182	5.2293	6.9475
140	413.15	361.38	1.080	507.4	508.5	588.7	1960.6	2549.3	589.1	2144.0	2733.1	1.7390	5.1894	6.9284
142	415.15	382.31	1.082	491.2	462.3	597.3	1953.9	2651.2	597.7	2137.9	2735.6	1.7597	5.1499	8.9095
144	417.15	404.20	1.084	456.6	457.7	605.9	1947.2	2553.1	606.3	2131.8	2738.1	1.7803	5.1105	8.8908
146	419.15	427.09	1.086	433.5	434.6	614.4	1940.5	2554.9	614.9	2125.7	2740.6	1.8008	5.0715	6.8723
146	421.15	451.01	1.069	411.8	412.9	623.0	1933.7	2556.8	623.5	2119.5	2743.0	1.8213	5.0327	6.8539
150	423.15	476.00	1.091	391.4	392.4	631.6	1926.9	2558.8	632.1	2113.2	2745.4	1.8416	4.9941	8.8358
152	425.15	502.06	1.093	372.1	373.2	640.2	1920.1	2560.3	640.8	2106.9	2747.7	1.8619	4.9558	6.6178
154	427.15	529.29	1.095	364.0	355.1	648.9	1913.2	2662.1	649.4	2100.6	2750.0	1.8822	4.9178	6.8000
156	429.15	557.67	1.098	336.9	338.0	657.5	1906.3	2563.6	658.1	2094.2	2752.3	1.9023	4.8800	6.7623
158	431.15	587.25	1.100	320.8	321.9	666.1	1899.3	2565.5	666.8	2087.7	2754.5	1.9224	4.8424	6.7646
160	433.15	618.06	1.102	305.7	308.8	674.8	1692.3	2667.1	675.5	2061.3	2758.7	1.9425	4.6050	8.7475
162	435.15	650.16	1.105	291.3	292.4	683.5	1886.3	2668.8	664.2	2074.7	2758.9	1.9624	4.7679	8.7303
164	437.15	663.56	1.107	277.8	278.9	892.1	1878.2	2570.4	692.9	2068.1	2781.0	1.9823	4.7309	6.7133
166	439.15	718.31	1.109	265.0	266.1	700.8	1871.1	2571.9	701.6	2061.4	2783.1	2.0022	4.6942	6.6964
168	441.15	754.45	1.112	252.9	264.0	709.5	1863.9	2573.4	710.4	2054.7	2765.1	2.0219	4.6577	6.6796
170	443.15	792.02	1.114	241.4	242.6	718.2	1856.7	2574.9	719.1	2047.9	2767.1	2.0416	4.6214	6.6630
172	445.15	831.06	1.117	230.6	231.7	727.0	1849.5	2576.4	727.9	2041.1	2769.0	2.0613	4.5853	6.6465
174	447.15	871.60	1.120	220.3	221.5	735.7	1842.2	25i7.6	736.7	2034.2	2770.9	2.0809	4.5493	6.6302
176	449.15	913.68	1.122	210.6	211.7	744.4	1834.8	2579.3	745.5	2027.3	2772.7	2.1004	4.5136	6.8140
178	451.15	957.36	1.125	201.4	202.5	763.2	1827.4	2580.6	754.3	2020.2	2774.5	2.1199	4.4780	6.5979
180	453.15	1002.7	1.128	192.7	193.6	782.0	1820.0	2581.9	763.1	2013.1	2776.3	2.1393	4.4426	8.5819
182	455.15	1049.6	1.130	184.4	185.5	770.8	1812.5	2583.2	772.0	2006.0	2778.0	2.1587	4.4074	6.5660
184	457.15	1098.3	1.133	176.5	177.6	779.8	1804.9	2564.5	780.8	1998.8	2779.6	2.1780	4.3723	6.5503
186	459.15	1148.8	1.136	169.0	170.2	788.4	1797.3	2565.7	789.7	1991.5	2761.2	2.1972	4.3374	6.5346
168	461.15	1201.0	1.139	161.9	163.1	797.2	1789.7	2566.9	798.6	1984.2	2782.8	2.2164	4.3026	6.5191
190	463.15	1255.1	1.142	155.2	156.3	806.1	1782.0	2688.1	807.5	1976.7	2784.3	2.2356	4.2660	6.5036
192	465.15	1311.1	1.144	146.8	149.9	814.9	1774.2	2589.2	816.5	1969.3	2785.7	2.2547	4.2336	8.4883
194	487.15	1369.0	1.147	142.6	143.8	823.8	1766.4	2590.2	625.4	1961.7	2787.1	2.2738	4.1993	8.4730
196	489.15	1428.9	1.150	136.8	138.0	832.7	1756.6	2591.3	834.4	1954.1	2788.4	2.2928	4.1851	6.4576
198	471.15	1490.9	1.153	131.3	132.4	841.6	1750.6	2592.3	843.4	1946.4	2769.7	2.3117	4.1310	6.4428
200	473.15	1554.9	1.158	128.0	127.2	850.6	1742.8	2593.2	852.4	1938.6	2790.9	2.3307	4.0971	8.4278
202	475.15	1821.0	1.160	121.0	122.1	859.5	1734.6	2594.1	881.4	1930.7	2792.1	2.3495	4.0633	6.4128
204	477.15	1689.3	1.163	116.2	117.3	888.5	1726.5	2595.0	870.5	1922.8	2793.2	2.3684	4.0298	6.3960
206	479.15	1759.8	1.186	111.6	112.8	877.5	1718.3	2595.8	879.5	1914.7	2794.3	2.3872	3.9961	6.3832
208	481.15	1832.6	1.169	107.2	108.4	886.5	1710.1	2596.6	888.6	1906.6	2795.3	2.4059	3.9626	6.3686
210	483.15	1907.7	1.173	103.1	104.2	895.5	1701.8	2597.3	897.7	1898.5	2796.2	2.4247	3.9293	6.3539
212	485.15	1985.2	1.178	99.09	100.26	904.5	1693.5	2598.0	906.9	1890.2	2797.1	2.4434	3.8960	6.3394
214	487.15	2085.1	1.179	95.26	96.48	913.6	1685.1	2596.7	918.0	1881.8	2797.9	2.4820	3.8829	8.3249
218	489.15	2147.5	1.183	91.66	92.83	922.7	1676.6	2599.3	925.2	1873.4	2796.6	2.4606	3.8296	6.3104
218	491.15	2232.4	1.186	88.17	89.36	931.8	1666.0	2599.8	934.4	1864.9	2799.3	2.4992	3.7666	6.2960

Tabla El: Vapor saturado, unidades SI (Continuación)

t	T	P	VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
°C	K	kPa	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
220	493.15	2319.8	1.190	84.85	86.04	940.9	1659.4	2600.3	943.7	1856.2	2799.9	2.5178	3.7639	6.2817
222	495.15	2409.9	1.194	81.67	82.86	950.1	1650.7	2600.8	952.9	1847.5	2800.5	2.5363	3.7311	6.2674
224	497.15	2502.7	1.197	78.62	79.82	959.2	1642.0	2601.2	962.2	1838.7	2800.9	2.5548	3.6984	6.2532
226	499.15	2598.2	1.201	75.71	76.91	968.4	1633.1	2601.5	971.5	1829.8	2801.4	2.5733	3.6657	6.2390
228	501.15	2696.5	1.205	72.92	74.12	977.6	1624.2	2601.8	980.9	1820.8	2801.7	2.5917	3.6331	6.2249
230	503.15	2797.6	1.209	70.24	71.45	986.9	1615.2	2602.1	990.3	1811.7	2802.0	2.6102	3.6006	6.2107
232	505.15	2901.6	1.213	87.68	68.89	996.2	1606.1	2602.3	999.7	1802.5	2802.2	2.6286	3.5681	6.1967
234	507.15	3008.6	1.217	65.22	66.43	1005.4	1597.0	2602.4	1009.1	1793.2	2802.3	2.6470	3.5356	6.1826
236	509.15	3118.6	1.221	62.86	64.08	1014.8	1587.7	2602.5	1018.6	1783.8	2802.3	2.6653	3.5033	6.1686
238	511.15	3231.7	1.225	60.60	61.82	1024.1	1578.4	2602.5	1028.1	1774.2	2802.3	2.6837	3.4709	6.1546
240	513.15	3347.8	1.229	58.43	59.65	1033.5	1569.0	2602.5	1037.6	1764.6	2802.2	2.7020	3.4386	6.1406
242	515.15	3467.2	1.233	56.34	57.57	1042.9	1559.5	2602.4	1047.2	1754.9	2802.0	2.7203	3.4063	6.1266
244	517.15	3589.8	1.238	54.34	55.58	1052.3	1549.9	2602.2	1056.8	1745.0	2801.8	2.7386	3.3740	6.1127
246	519.15	3715.7	1.242	52.41	53.66	1061.8	1540.2	2602.0	1066.4	1735.0	2801.4	2.7569	3.3418	6.0987
248	521.15	3844.9	1.247	50.56	51.81	1071.3	1530.5	2601.8	1076.1	1724.9	2801.0	2.7752	3.3096	6.0848
250	523.15	3977.6	1.251	48.79	50.04	1080.8	1520.6	2601.4	1085.8	1714.7	2800.4	2.7935	3.2773	6.0708
252	525.15	4113.7	1.256	47.08	48.33	1090.4	1510.6	2601.0	1095.5	1704.3	2799.8	2.8118	3.2451	6.0569
254	527.15	4253.4	1.261	45.43	46.69	1100.0	1500.5	2600.5	1105.3	1693.8	2799.1	2.8300	3.2129	6.0429
256	529.15	4396.7	1.266	43.85	45.11	1109.6	1490.4	2600.0	1115.2	1683.2	2798.3	2.8483	3.1807	6.0290
258	531.15	4543.7	1.271	42.33	43.60	1119.3	1480.1	2599.3	1125.0	1672.4	2797.4	2.8666	3.1484	6.0150
260	533.15	4694.3	1.276	40.86	42.13	1129.0	1469.7	2598.6	1134.9	1661.5	2796.4	2.8848	3.1161	6.0010
262	535.15	4848.8	1.281	39.44	40.73	1138.7	1459.2	2597.8	1144.9	1650.4	2795.3	2.9031	3.0838	5.9869
264	537.15	5007.1	1.286	38.08	39.37	1148.5	1448.5	2597.0	1154.9	1639.2	2794.1	2.9214	3.0515	5.9729
266	539.15	5169.3	1.291	36.77	38.06	1158.3	1437.8	2596.1	1165.0	1627.8	2792.8	2.9397	3.0191	5.9588
268	541.15	5335.5	1.297	35.51	36.80	1168.2	1426.9	2595.0	1175.1	1618.3	2791.4	2.9580	2.9866	5.9446
270	543.15	5505.8	1.303	34.29	35.59	1178.1	1415.9	2593.9	1185.2	1604.6	2789.9	2.9763	2.9541	5.9304
272	545.15	5680.2	1.308	33.11	34.42	1188.0	1404.7	2592.7	1195.4	1592.8	2788.2	2.9947	2.9215	5.9162
274	647.15	5858.7	1.314	31.97	33.29	1198.0	1393.4	2591.4	1205.7	1580.8	2786.5	3.0131	2.8889	5.9019
276	549.15	6041.5	1.320	30.88	32.20	1208.0	1382.0	2590.1	1216.0	1568.5	2784.6	3.0314	2.8561	5.8876
278	551.15	6228.7	1.326	29.82	31.14	1218.1	1370.4	2588.6	1226.4	1556.2	2782.6	3.0499	2.8233	5.8731
280	553.15	6420.2	1.332	28.79	30.13	1228.3	1358.7	2587.0	1236.8	1543.6	2780.4	3.0683	2.7903	5.8586
282	555.15	6616.1	1.339	27.81	29.14	1238.5	1346.8	2585.3	1247.3	1530.8	2778.1	3.0868	2.7573	5.8440
284	557.15	6816.6	1.345	26.85	28.20	1248.7	1334.8	2583.5	1257.9	1517.8	2775.7	3.1053	2.7241	5.8294
286	559.15	7021.8	1.352	25.93	27.28	1259.0	1322.6	2581.6	1268.5	1504.6	2773.2	3.1238	2.6908	5.8146
288	561.15	7231.5	1.359	25.03	26.39	1269.4	1310.2	2579.6	1279.2	1491.2	2770.5	3.1424	2.6573	5.7997
290	563.15	7446.1	1.366	24.17	25.54	1279.8	1297.7	2577.5	1290.0	1477.6	2767.6	3.1611	2.6237	5.7848
292	565.15	7665.4	1.373	23.33	24.71	1290.3	1284.9	2575.3	1300.9	1463.8	2764.6	3.1798	2.5899	5.7697
294	567.15	7889.7	1.381	22.52	23.90	1300.9	1272.0	2572.9	1311.8	1449.7	2761.5	3.1985	2.5560	5.7545
296	569.15	8118.9	1.368	21.74	23.13	1311.5	1258.9	2570.4	1322.8	1435.4	2758.2	3.2173	2.5218	5.7392
298	571.15	8353.2	1.396	20.98	22.38	1322.2	1245.6	2567.8	1333.9	1420.8	2754.7	3.2362	2.4875	5.7237

300	573.15	8592.7	1.404	20.24	21.65	1333.0	1232.0	2565.0	1345.1	1406.0	2751.0	3.2552	2.4529	5.7081
302	575.15	8837.4	1.412	19.53	20.94	1343.8	1218.3	2562.1	1356.3	1390.9	2747.2	3.2742	2.4182	5.6924
304	577.15	9067.3	1.421	18.84	20.26	1354.8	1204.3	2559.1	1367.7	1375.5	2743.2	3.2933	2.3832	5.6765
306	579.15	9342.7	1430	18.17	19.60	1365.8	1190.1	2555.9	1379.1	1359.8	2739.0	3.3125	2.3479	5.6604
308	581.15	9603.6	1.439	17.52	18.96	1376.9	1175.6	2552.5	1390.7	1343.9	2734.6	3.3318	2.3124	5.6442
310	583.15	9870.0	1.448	16.89	18.33	1388.1	1161.0	2549.1	1402.4	1327.6	2730.0	3.3512	2.2766	5.6278
312	585.15	10142.1	1.458	16.27	17.73	1399.4	1146.0	2545.4	1414.2	1311.0	2725.2	3.3707	2.2404	5.6111
314	587.15	10420.0	1.468	15.68	17.14	1410.8	1130.8	2541.6	1426.1	1294.1	2720.2	3.3903	2.2040	5.5943
316	589.15	10703.	1.478	15.09	16.57	1422.3	1115.2	2537.5	1438.1	1276.8	2714.9	3.4101	2.1672	5.5772
316	591.15	10993.4	1.488	14.53	16.02	1433.9	1099.4	2533.3	1450.3	1259.1	2709.4	3.4300	2.1300	5.5599
320	593.15	11269.1	1.500	13.98	15.48	1445.7	1083.2	2528.9	1462.6	1241.1	2703.7	3.4500	2.0923	5.5423
322	595.15	11591.0	1.511	13.44	14.96	1457.5	1066.7	2524.3	1475.1	1222.6	2697.6	3.4702	2.0542	5.5244
324	597.15	11899.2	1.523	12.92	14.45	1469.5	1049.9	2519.4	1487.7	1203.6	2691.3	3.4906	2.0156	5.5062
326	599.15	12213.7	1.535	12.41	13.95	1481.7	1032.6	2514.3	1500.4	1184.2	2684.6	3.5111	1.9764	5.4876
326	601.15	12534.8	1.548	11.91	13.46	1494.0	1014.8	2508.8	1513.4	1164.2	2677.6	3.5319	1.9367	5.4685
330	603.15	12662.5	1.561	ll.43	12.99	1506.4	996.7	2503.1	1526.5	1143.6	2670.2	3.5528	1.8962	5.4490
332	605.15	13197.0	1.575	10.95	12.53	1519.1	978.0	2497.0	1539.9	1122.5	2662.3	3.5740	1.8550	5.4290
334	607.15	13538.3	1.590	10.49	12.08	1531.9	958.7	2490.6	1553.4	1100.7	2654.1	3.5955	1.8129	5.4084
336	609.15	13866.7	1.606	10.03	ll.63	1544.9	938.9	2483.7	1567.2	1078.1	2645.3	3.6172	1.7700	5.3872
338	611.15	14242.3	1.622	9.58	11.20	1558.1	918.4	2476.4	1581.2	1054.8	2636.0	3.6392	1.7261	5.3653
340	613.15	14605.2	1.639	9.14	10.78	1571.5	897.2	2468.7	1595.5	1030.7	2626.2	3.6616	1.6811	5.3427
342	615.15	14975.5	1.657	8.71	10.37	1585.2	875.2	2460.5	1610.0	1005.7	2615.7	3.6844	1.6350	5.3194
344	617.15	15353.5	1.676	8.286	9.962	1599.2	852.5	2451.7	1624.9	979.7	2604.7	3.7075	1.5077	5.2952
346	619.15	15739.3	1.696	7.870	9.566	1613.5	828.9	2442.4	1640.2	952.8	2593.0	3.7311	1.5391	5.2702
348	621.15	16133.1	1.718	7.461	9.178	1626.1	804.5	2432.6	1655.8	924.8	2580.7	3.7553	1.4891	5.2444
350	623.15	16535.1	1.741	7.058	8.799	1643.0	779.2	2422.2	1671.8	895.9	2567.7	3.7801	1.4375	5.2177
352	625.15	16945.5	1.766	6.654	8.420	1659.4	751.5	2410.8	1689.3	864.2	2553.5	3.8071	1.3822	5.1893
354	627.15	17364.4	1.794	6.252	8.045	1676.3	722.4	2398.7	1707.5	830.9	2538.4	3.8349	1.3247	5.1596
356	629.15	17792.2	1.824	5.850	7.674	1693.4	692.2	2385.6	1725.9	796.2	2522.1	3.8629	1.2654	5.1283
358	631.15	18229.0	1.858	5.448	7.306	1710.8	660.5	2371.4	1744.7	759.9	2504.6	3.8915	1.2037	5.0953
360	633.15	18675.1	1.696	5.044	6.940	1728.8	627.1	2355.8	1764.2	721.3	2485.4	3.9210	1.1390	5.0600
361	634.15	18901.7	1.917	4.840	6.757	1738.0	609.5	2347.5	1774.2	701.0	2475.2	3.9362	1.1052	5.0414
362	635.15	19130.7	1.939	4.634	6.573	1747.5	591.2	2338.7	1764.6	679.8	2464.4	3.9518	1.0702	5.0220
363	636.15	19362.1	1.963	4.425	6.388	1757.3	572.1	2329.3	1795.3	657.8	2453.0	3.9679	1.0338	5.0017
364	637.15	19596.1	1.988	4.213	6.201	1767.4	552.0	2319.4	1806.4	634.6	2440.9	3.9846	0.9958	4.9804
365	638.15	19832.6	2.016	3.996	6.012	1776.0	530.8	2308.6	1818.0	610.0	2428.0	4.0021	0.9558	4.9579
366	639.15	20071.6	2.046	3.772	5.619	1769.1	508.2	2297.3	1830.2	563.9	2414.1	4.0205	0.9134	4.9339
367	640.15	20313.2	2.080	3.540	5.621	1801.0	483.8	2284.8	1843.2	555.7	2399.0	4.0401	0.8680	4.9081
366	641.15	20557.5	2.116	3.296	5.416	1813.8	457.3	2271.1	1857.3	525.1	2382.4	4.0613	0.8189	4.8801
369	642.15	20804.4	2.162	3.039	5.201	1827.8	427.9	2255.7	1872.8	491.1	2363.9	4.0646	0.7647	4.8492
370	643.15	21054.0	2.214	2.759	4.973	1843.6	394.5	2238.1	1890.2	452.6	2342.8	4.1108	0.7036	4.8144
371	644.15	21306.4	2.278	2.446	4.723	1862.0	355.3	2217.3	1910.5	407.4	2317.9	4.1414	0.6324	4.7738
372	645.15	21561.6	2.364	2.075	4.439	1664.6	306.6	2191.2	1935.6	351.4	2267.0	4.1794	0.5446	4.7240
373	646.15	21819.7	2.496	1.588	4.084	1916.0	238.9	2154.9	1970.5	273.5	2244.0	4.2325	0.4233	4.6559
374	647.15	22080.5	2.843	0.623	3.466	1983.9	95.7	2079.7	2046.7	109.5	2156.2	4.3493	0.1692	4.5185
374.15	647.30	22120.0	3.170	0.000	3.170	2037.3	0.0	2037.3	2107.4	0.0	2107.4	4.4429	0.0000	4.4429

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	75 (348.15)	100 (373.15)	125 (398.15)	150 (423.15)	175 (448.15)	200 (473.15)	225 (498.15)	250 (523.15)
				TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins)							
1 (6.98)	V	1.000	129200.	160640.	172160.	163720.	195270.	206810.	218350.	229690.	241430.
	U	29.334	2365.2	2480.6	2516.4	2552.3	2588.5	2624.9	2661.7	2698.8	2736.3
	H	29.335	2514.4	2641.5	2686.6	2736.0	2763.7	2831.7	2880.1	2928.7	2977.7
	S	0.1060	6.9767	9.3626	9.5136	9.6365	9.7527	9.6629	9.9679	10.0661	10.1641
10 (45.83)	V	1.010	14670.	16030.	17190.	16350.	19510.	20660.	21820.	22980.	24130.
	U	191.822	2438.0	2479.7	2515.6	2551.6	2566.0	2624.5	2661.4	2698.6	2736.1
	H	191.832	2564.6	2640.0	2667.5	2735.2	2763.1	2831.2	2879.6	2928.4	2977.4
	S	0.6493	6.1511	6.3166	6.4486	6.5722	6.6688	8.7994	8.9045	9.0049	9.1010
20 (60.09)	V	1.017	7649.6	6000.0	6584.7	9167.1	9746.0	10320.	10900.	11480.	12060.
	U	251.432	2456.9	2476.4	2514.6	2550.9	2567.4	2624.1	2661.0	2698.3	2735.6
	H	251.453	2609.9	2638.4	2686.3	2734.2	2782.3	2830.6	2879.2	2928.0	2977.1
	S	0.6321	7.9094	7.9933	6.1261	6.2504	6.3676	8.4785	8.5839	8.6844	8.7806
30 (69.12)	V	1.022	5229.3	5322.0	5714.4	6104.6	6493.2	6880.8	7287.5	7653.8	8039.7
	U	289.271	2468.6	2477.1	2513.6	2550.2	2586.8	2623.6	2660.7	2698.0	2735.6
	H	269.302	2625.4	2636.6	2665.1	2733.3	2781.6	2830.0	2876.7	2927.6	2976.6
	S	0.9441	7.7695	7.6024	7.9363	6.0614	8.1791	8.2903	8.3960	8.4967	8.5930
40 (75.89)	V	1.027	3993.4	....	4279.2	4573.3	4865.8	5157.2	5447.8	5738.0	6027.7
	U	317.609	2477.1	....	2512.6	2549.4	2586.2	2623.2	2660.3	2697.7	2735.4
	H	317.650	2636.9	....	2663.6	2732.3	2780.9	2829.5	2878.2	2927.2	2976.5
	S	1.0261	7.6709	....	7.6009	7.9266	8.0450	6.1566	8.2624	8.3633	8.4598
50 (81.35)	V	1.030	3240.2	....	3416.1	3654.5	3889.3	4123.0	4356.0	4588.5	4820.5
	U	340.513	2464.0	....	2511.7	2548.6	2585.6	2622.7	2659.9	2697.4	2735.1
	H	340.564	2646.0	....	2662.6	2731.4	2760.1	2826.9	2677.7	2926.8	2976.1
	S	1.0912	7.5947	....	7.6953	7.6219	7.9406	8.0526	6.1587	8.2598	8.3564
75 (91.79)	V	1.037	2216.9	....	2269.6	2429.4	2587.3	2744.2	2900.2	3055.8	3210.9
	U	364.374	2496.7	....	2509.2	2546.7	2584.2	2621.6	2659.0	2696.7	2734.5
	H	384.451	2663.0	....	2679.4	2728.9	2778.2	2827.4	2876.6	2925.8	2975.3
	S	1.2131	7.4570	....	7.5014	7.6300	7.7500	7.8629	7.9697	8.0712	8.1681
100 (99.63)	V	1.043	1693.7	....	1695.5	1616.7	1936.3	2054.7	2172.3	2289.4	2406.1
	U	417.408	2506.1	....	2506.6	2544.6	2582.7	2620.4	2658.1	2695.9	2733.9
	H	417.511	2675.4	....	2676.2	2726.5	2776.3	2825.9	2875.4	2924.9	2974.5
	S	1.3027	7.3596	....	7.3616	7.4923	7.6137	7.7275	7.8349	7.9369	6.0342

	V	1.044	1673.0	....	1673.0	1792.7	1910.7	2027.7	2143.8	2259.3	2374.5
101.325	**U**	416.959	2506.5	....	2596.5	2544.7	2562.6	2620.4	2656.1	2695.9	2733.9
(100.00)	**H**	419.064	2676.0	....	2676.0	2726.4	2776.2	2825.8	2875.3	2924.8	2974.5
	S	1.3069	7.3554	....	7.3554	7.4866	7.6075	7.7213	7.8288	7.9308	8.0280
	V	1.049	1374.6	....	....	1449.1	1545.6	1641.0	1735.6	1829.6	1923.2
125	**U**	444.224	2513.4	....	....	2542.9	2561.2	2619.3	2657.2	2695.2	2733.3
(105.99)	*H*	**444.356**	2685.2	....	....	2724.0	2774.4	2824.4	2874.2	2923.9	2973.7
	s	1.3740	7.2647	....	....	7.3644	7.5072	7.6219	7.7300	7.8324	7.9300
	V	1.053	1159.0	....	....	1204.0	1285.2	1365.2	1444.4	1523.0	1601.3
150	**U**	466.968	2519.5	....	....	2540.9	2579.7	2616.1	2656.3	2694.4	2732.7
(111.37)	**H**	467.126	2693.4	....	....	2721.5	2772.5	2622.9	2672.9	2922.9	2972.9
	s	1.4336	7.2234	....	....	7.2953	7.4194	7.5352	7.6439	7.7468	7.8447
	V	1.057	1003.34	....	....	1026.6	1099.1	1166.2	1236.4	1304.1	1371.3
175	**U**	466.615	2524.7	....	....	2536.9	2576.2	2616.9	2655.3	2693.7	2732.1
(116.06)	*H*	487.000	2700.3	....	....	2719.0	2770.5	2821.3	2871.7	2921.9	2972.0
	S	1.4849	7.1716	....	....	7.2191	7.3447	7.4614	7.5708	7.6741	7.7724
	V	1.061	885.44	....	....	697.47	959.54	1020.4	1080.4	1139.8	*1198.9*
200	**U**	504.489	2529.2	....	....	2536.9	2576.6	2615.7	2654.4	2692.9	2731.4
(120.23)	**H**	604.701	2706.3	....	....	2716.4	2766.5	2819.6	2670.5	2920.9	2971.2
	S	1.5301	7.1268	....	....	7.1523	7.2794	7.3971	7.5072	7.6110	7.7096
	V	1.064	792.97	....	....	795.25	850.97	905.44	959.06	1012.1	1064.7
225	**U**	520.465	2533.2	....	....	2534.6	2575.1	2614.5	2653.5	2692.2	2730.6
(1**23.99)**	*H*	520.705	2711.6	....	....	2713.6	2766.5	2818.2	2869.3	2919.9	2970.4
	S	1.5705	7.0673	....	....	7.0926	7.2213	7.3400	7.4506	7.5551	7.6640
	V	**1.068**	716.44	....	....	....	764.09	613.47	661.96	909.91	957.41
250	**U**	535.077	2536.6	....	....	....	2573.5	2613.3	2652.5	2691.4	2730.2
(127.43)		535.343	2716.4	....	....	....	2764.5	2616.7	2868.0	2918.9	2969.6
	8	1.6071	7.0520	....	....	....	7.1689	7.2666	7.4001	7.5050	7.6042
	V	1.071	657.04	....	....	....	693.00	736.21	782.55	826.29	869.61
275	**U**	648.564	2640.0	....	....	....	2571.9	2612.1	2651.8	2690.7	2729.6
(130.60)	**H**	546.856	2720.7	....	....	....	2762.5	2815.1	2866.8	2917.9	2968.7
	S	1.6407	7.0201	....	....	....	7.1211	7.2419	7.3541	7.4594	7.5590
	V	1.073	605.56	.	....	....	633.74	675.49	716.35	756.60	796.44
300	**U**	561.107	2543.0	.	....	....	2570.3	2610.8	2650.6	2689.9	2729.0
(133.54)	**H**	561.429	2724.7	.	....	....	2760.4	2613.5	2666.5	2916.9	2967.9
	S	1.6716	6.9909	.	....	....	7.0771	7.1990	7.3119	7.4177	7.5176

Tabla E2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 300 (573.15)	350 (823.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	800 (873.15)	650 (923.15)
1	V	1.000	129200.	264500.	287580.	310660.	333730.	356810.	379880.	402960.	426040.
(6.98)	U	29.334	2365.2	2812.3	2889.9	2969.1	3049.9	3132.4	3216.7	3302.8	3390.3
	H	29.335	2514.4	3078.8	3177.5	3279.7	3383.8	3489.2	3596.5	3705.6	3816.4
	S	0.1060	8.9767	10.3450	10.5133	10.6711	10.8200	10.9612	11.0957	ll.2243	ll.3476
10	V	1.010	14870.	26440.	28750.	31060.	33370.	35670.	37980.	40290.	42600.
(45.83)	U	191.822	2438.0	2812.2	2889.8	2969.0	3049.8	3132.3	3216.6	3302.6	3390.3
	H	191.832	2584.8	3078.8	3177.3	3279.6	3383.5	3489.1	3596.5	3705.5	3616.3
	S	0.6493	8.1511	9.2820	9.4504	9.6083	9.7572	9.8984	10.0329	10.1616	10.2849
20	V	1.017	7649.8	13210.	14370.	15520.	16680.	17830.	18990.	20140.	21300.
(60.09)	U	251.432	2456.9	2812.0	2889.6	2968.9	3049.7	3132.3	3216.5	3302.5	3390.2
	H	251.453	2609.9	3078.4	3177.1	3279.4	3383.4	3489.0	3596.4	3705.4	3816.2
	S	0.8321	7.9094	8.9618	9.1303	9.2882	9.4372	9.5784	9.7130	9.8416	9.9650
30	V	1.022	5229.3	6810.8	9561.2	10350.	11120.	11890.	12660.	13430.	14190.
(69.12)	U	269.271	2468.6	2811.8	2869.5	2968.7	3049.6	3132.2	3218.5	3302.5	3390.2
	H	289.302	2625.4	3078.1	3176.9	3279.3	3383.3	3468.9	3596.3	3705.4	3816.2
	S	0.9441	7.7695	8.7744	8.9430	9.1010	9.2499	9.3912	9.5257	9.6544	9.7778
40	V	1.027	3993.4	6606.5	7184.6	7762.5	6340.1	8917.6	9494.9	10070.	10640.
(75.89)	U	317.609	2477.1	2811.8	2889.4	2966.6	3049.5	3132.1	3216.4	3302.4	3390.1
	H	317.650	2636.9	3075.9	3176.8	3279.1	3383.1	3488.8	3596.2	3705.3	3616.1
	S	1.0261	7.6709	8.6413	8.8100	8.9680	9.1170	9.2583	9.3929	9.5216	9.6450
50	V	1.030	3240.2	5283.9	5746.7	6209.1	6671.4	7133.5	7595.5	8057.4	6519.2
(81.35)	U	340.513	2484.0	2811.5	2889.2	2986.5	3049.4	3132.0	3216.3	3302.3	3390.1
	H	340.564	2648.0	3075.7	3176.6	3279.0	3383.0	3488.7	3596.1	3705.2	3816.0
	S	1.0912	7.5947	8.5380	8.7068	8.8649	9.0139	9.1552	9.2898	9.4185	9.5419
75	V	1.037	2218.9	3520.5	3629.4	4138.0	4446.4	4754.7	5062.6	5370.9	5678.9
(91.79)	U	384.374	2496.7	2811.0	2888.9	2968.2	3049.2	3131.8	3216.1	3302.2	3389.9
	H	384.451	2663.0	3075.1	3176.1	3278.6	3382.7	3488.4	3595.8	3705.0	3815.9
	S	1.2131	7.4570	6.3502	8.5191	8.6773	8.8265	8.9678	9.1025	9.2312	9.3546
100	V	1.043	1693.7	2636.7	2870.8	3102.5	3334.0	3565.3	3796.5	4027.7	4258.8
(99.63)	U	417.406	2506.1	2810.6	2888.6	2966.0	3049.0	3131.6	3216.0	3302.0	3389.8
	H	417.511	2675.4	3074.5	3175.6	3278.2	3362.4	3488.1	3595.6	3704.8	3615.7
	S	1.3027	7.3598	8.2166	8.3858	6.5442	8.6934	8.8348	8.9695	9.0982	9.2217

101.325 (100.00)	V	1.044	1673.0	2604.2	2633.2	3061.9	3290.3	3516.7	3746.9	3975.0	4203.1
	U	418.959	2506.5	2610.6	2686.5	2968.0	3046.9	3131.6	3215.9	3302.0	3389.6
	H	419.064	2676.0	3974.4	3175.6	3278.2	3362.3	3468.1	3595.6	3704.6	3615.7
	S	1.3069	7.3554	6.2105	6.3797	6.5361	6.6673	6.8267	6.9634	9.0922	9.2158
125 (105.99)	V	1.049	1374.6	2109.7	2295.6	2461.2	2666.5	2651.7	3036.6	3221.6	3406.7
	U	444.224	2513.4	2610.2	2688.2	2967.7	3946.7	3131.4	3215.8	3301.9	3389.7
	H	444.356	2665.2	3073.9	3175.2	3277.8	3362.0	3467.9	3595.4	3704.6	3815.5
	S	1.3740	7.2647	6.1129	8.2623	6.4408	6.5901	6.7316	6.6663	8.9951	9.1186
150 (111.37)	V	. 1.053	1159.0	1757.0	1912.2	2066.9	2221.5	2375.9	2530.2	2664.5	2636.6
	U	486.968	2519.5	2809.7	2867.9	2967.4	3046.5	3131.2	3215.6	3301.7	3389.5
	H	467.126	2693.4	3073.3	3174.7	3277.5	3361.7	3467.6	3595.1	3704.4	3615.3
	S	1.4336	7.2234	6.0280	8.1976	8.3662	6.5056	6.6472	8.7819	6.9106	9.0343
175 (116.06)	V	1.057	1003.34	1505.1	1638.3	1771.1	1903.7	2036.1	2166.4	2300.7	2432.9
	U	466.815	2524.7	2809.3	2887.5	2967.1	3046.3	3131.0	3215.4	3301.6	3389.4
	H	467.000	2700.3	3072.7	3174.2	3277.1	3361.4	3467.3	3594.9	3704.2	3815.1
	S	1.4849	7.1716	7.9561	8.1259	8.2847	6.4341	8.5758	8.7106	8.8394	8.9630
200 (120.23)	V	1.061	885.44	1316.2	1432.8	1549.2	1665.3	1781.2	1897.1	2012.9	2128.6
	U	504.469	2529.2	2806.8	2687.2	2966.9	3046.0	3130.8	3215.3	3301.4	3389.2
	H	504.701	2706.3	3072.1	3173.8	3276.7	3361.1	3467.0	3594.7	3704.0	3615.0
	S	1.5301	7.1268	7.8937	8.0638	8.2226	6.3722	8.5139	8.8487	6.7776	8.9012
225 (123.99)	V	1.064	792.97	1169.2	1273.1	1376.6	1479.9	1663.0	1686.0	1789.0	1891.9
	U	520.465	2533.2	2608.4	2886.9	2968.6	3047.6	3130.6	3215.1	3301.2	3369.1
	H	520.705	2711.6	3071.5	3173.3	3278.3	3369.6	3486.8	3594.4	3703.6	3814.8
	S	1.5705	7.0673	7.8365	8.0088	8.1679	6.3175	8.4593	8.5942	8.7231	6.6467
250 (127.43)	V	1.068	718.44	1051.6	1145.2	1238.5	1331.5	1424.4	1517.2	1609.9	1702.5
	U	535.077	2536.8	2808.0	2886.5	2966.3	3047.6	3130.4	3214.9	3301.1	3389.0
	H	536.343	2716.4	3070.9	3172.8	3275.9	3380.4	3466.5	3594.2	3703.6	3614.6
	S	1.6071	7.0520	7.7891	7.9597	8.1186	6.2666	8.4104	8.6453	6.6743	8.7980
275 (130.60)	V	1.071	657.04	955.45	1040.7	1125.5	1210.2	1294.7	1379.0	1463.3	1547.6
	U	548.564	2540.0	2807.5	2886.2	2966.0	3047.3	3ii0.2	3214.7	3300.9	3388.8
	H	648.856	2720.7	3070.3	3172.4	3275.5	3380.1	3466.2	3594.0	3703.4	3814.4
	S	1.6407	7.0201	7.7444	7.9151	8.0744	6.2243	8.3661	8.5011	6.6301	8.7536
300 (133.54)	V	1.073	805.58	675.29	953.52	1031.4	1109.0	1166.5	1263.9	1341.2	1418.5
	U	561.107	2543.0	2807.1	2885.8	2965.8	3047.1	3130.0	3214.5	3300.8	3388.7
	H	561.429	2724.7	3069.7	3171.9	3275.2	3379.6	3486.0	3593.7	3703.2	3614.2
	S	1.6716	6.9909	7.7034	7.8744	8.0336	8.1838	8.3257	8.4608	8.5896	8.7135

Tabla E2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

				TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins)							
P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat	vap. sat.	150 (423.15)	175 (448.15)	200 (473.15)	220 (493.15)	240 (513.15)	260 (533.15)	280 (553.15)	300 (573.15)
	V	1.076	561.75	583.58	822.41	660.33	690.22	719.81	749.18	778.39	807.47
325	U	572.847	2545.7	2568.7	2609.6	2649.6	2681.2	2712.7	2744.0	2775.3	2806.6
(136.29)	H	573.197	2728.3	2758.4	2811.9	2864.2	2905.6	2948.6	2987.5	3028.2	3069.0
	S	1.7004	6.9640	7.0363	7.1592	7.2729	7.3585	7.4400	7.5181	7.5933	7.6657
	V	1.079	524.00	540.58	576.90	612.31	640.18	667.75	695.09	722.27	749.33
350	U	583.892	2648.2	2567.1	2608.3	2648.6	2680.4	2712.0	2743.4	2774.8	2806.2
(138.87)	H	664.270	2731.6	2756.3	2810.3	2863.0	2904.5	2945.7	2986.7	3027.6	3068.4
	S	1.7273.	6.9392	6.9982	7.1222	7.2366	7.3226	7.4045	7.4828	7.5581	7.6307
	V	1.081	491.13	503.29	537.46	570.69	596.81	622.62	648.22	673.64	698.94
375	U	594.332	2550.6	2565.4	2607.1	2647.7	2679.6	2711.3	2742.8	2774.3	2805.7
(141.31)	H	594.737	2734.7	2764.1	2808.8	2861.7	2903.4	2944.8	2985.9	3026.9	3067.8
	S	1.7526	6.9160	6.9624	7.0875	7.2027	7.2891	7.3713	7.4499	7.5264	7.5981
	V	1.084	462.22	470.66	502.93	534.26	558.85	583.14	607.20	631.09	654.85
400	U	604.237	2552.7	2563.7	2605.8	2646.7	2678.8	2710.6	2742.2	2773.7	2805.3
(143.62)	H	604.670	2737.6	2752.0	2807.0	2860.4	2902.3	2943.9	2985.1	3026.2	3067.2
	S	1.7764	6.8943	6.9285	7.0548	7.1708	7.2576	7.3402	7.4190	7.4947	7.5675
	V	1.086	436.61	441.85	472.47	502.12	525.36	546.30	571.01	593.54	815.95
425	U	613.667	2554.8	2562.0	2604.5	2645.7	2678.0	2709.9	2741.6	2773.2	2604.6
(145.82)	H	814.128	2740.3	2749.8	2805.3	2859.1	2901.2	2942.9	2984.3	3025.5	3066.6
	s	1.7990	8.8739	6.8965	7.0239	7.1407	7.2280	7.3108	7.3899	7.4657	7.5388
	V	1.088	413.75	416.24	445.36	473.55	495.59	517.33	538.83	560.17	581.37
450	U	622.672	2556.7	2560.3	2603.2	2644.7	2677.1	2709.2	2741.0	2772.7	2804.4
(147.92)	H	623.162	2742.9	2747.7	2803.7	2857.8	2900.2	2942.0	2983.5	3024.8	3066.0
	S	1.8204	6.8547	6.8660	6.9946	7.1121	7.1999	7.2831	7.3624	7.4384	7.5116
	V	1.091	393.22	393.31	421.14	447.97	468.95	489.62	510.05	530.30	550.43
475	U	631.294	2558.5	2558.6	2601.9	2643.7	2676.3	2708.5	2740.4	2772.2	2803.9
(149.92)	H	631.812	2745.3	2745.5	2802.0	2856.5	2899.1	2941.1	2982.7	3024.1	3065.4
	S	1.8408	6.8365	6.8369	6.9667	7.0850	7.1732	7.2567	7.3363	7.4125	7.4858
	V	1.093	374.68	....	399.31	424.96	444.97	464.67	484.14	503.43	522.58
	U	639.569	2560.2	....	2600.8	2642.7	2675.5	2707.8	2739.8	2771.7	2803.5
(1 ")	H	640.116	2747.5	....	2800.3	2855.1	2898.0	2940.1	2981.9	3023.4	3064.8
	S	1.8604	6.8192	....	6.9400	7.0592	7.1476	7.2317	7.3115	7.3879	7.4614

	V	1.095	357.64	. . . . .	379.56	404.13	423.26	442.11	460.70	479.11	497.38
525	U	647.526	2561.6	. . . . .	2599.3	2641.6	2674.6	2707.1	2739.2	2771.2	2603.0
(153.69)	H	646.103	2749.7	. . . . .	2796.6	2653.6	2696.8	2939.2	2961.1	3022.7	3064.1
	S	1.6790	6.6027	. . . . .	6.9145	7.0345	7.1236	7.2076	7.2079	7.3645	7.4381
	V	1.097	342.46	. . . . .	361.60	385.19	403.55	421.59	439.36	457.00	474.46
550	U	655.199	2563.3	. . . . .	2596.0	2640.6	2673.6	2706.4	2738.6	2770.6	2802.6
(155.47)	H	655.602	2751.7	. . . . .	2796.6	2652.5	2695.7	2938.3	2960.3	3022.0	3063.5
	S	1.6970	6.7670	. . . . .	6.8900	7.0106	7.1004	7.1649	7.2653	7.3421	7.4156
	V	1.099	328.41	. . . . .	345.20	367.90	365.54	402.65	419.92	436.61	453.56
575	U	662.603	2564.6	. . . . .	2596.6	2639.6	2672.9	2705.7	2738.0	2770.1	2602.1
(157.18)	H	663.235	2753.6	. . . . .	2795.1	2851.1	2694.6	2937.3	2979.5	3021.3	3062.9
	S	1.9142	6.7720	. . . . .	6.6664	6.9680	7.0761	7.1630	7.2436	7.3206	7.3945
	V	1.101	315.47	. . . . .	330.16	352.04	369.03	365.68	402.08	416.31	434.39
600	U	669.762	2566.2	. . . . .	2595.3	2636.5	2672.1	2705.0	2737.4	2769.6	2601.6
(158.64)	H	670.423	2755.5	. . . . .	2793.3	2849.7	2893.5	2936.4	2976.7	3020.6	3062.3
	S	1.9306	6.7575	. . . . .	6.8437	6.9662	7.0567	7.1419	7.2228	7.3000	7.3740
	V	1.103	303.54	. . . . .	316.31	337.45	353.63	369.87	385.67	401.26	416.75
625	U	676.695	2567.5	. . . . .	2593.9	2637.5	2671.2	2704.2	2736.6	2769.1	2601.2
(160.44)	H	677.304	2757.2	. . . . .	2791.6	2846.4	2692.3	2935.4	2977.8	3019.9	3061.7
	S	1.9469	6.7437	. . . . .	6.8217	6.9451	7.0361	7.1217	7.2026	7.2802	7.3544
	V	1.105	292.49	. . . . .	303.53	323.98	339.80	355.29	370.52	385.56	400.47
650	U	663.417	2566.7	. . . . .	2592.5	2636.4	2670.3	2703.5	2736.2	2768.5	2600.7
(161.99)	H	684.135	2756.9	. . . . .	2769.6	2647.0	2691.2	2934.4	2977.0	3019.2	3061.0
	S	1.9623	6.7304	. . . . .	6.6004	6.9247	7.0162	7.1021	7.1835	7.2611	7.3355
	V	1.106	262.23	. . . . .	291.69	311.51	326.81	341.78	356.49	371.01	385.39
675	U	689.943	2570.0	. . . . .	2591.1	2635.4	2669.5	2702.8	2735.6	2768.0	2600.3
(163.49)	H	690.669	2760.5	. . . . .	2788.0	2845.6	2890.1	2933.5	2976.2	3018.5	3060.4
	S	1.9773	6.7176	. . . . .	6.7796	6.9050	6.9970	7.0833	7.1650	7.2426	7.3173
	V	1.106	272.68	. . . . .	260.69	299.92	314.75	329.23	343.46	357.50	371.39
700	U	696.265	2571.1	. . . . .	2509.7	2634.3	2666.6	2702.1	2735.0	2767.5	2799.6
(164.96)	H	697.061	2762.0	. . . . .	2766.2	2644.2	2688.9	2932.5	2975.4	3017.7	3059.6
	S	1.9916	6.7052	. . . . .	6.7598	6.6859	6.9764	7.0651	7.1470	7.2250	7.2997
	V	1.110	263.77	. . . . .	270.45	289.13	303.51	317.55	331.33	344.92	356.36
725	U	702.457	2572.2	. . . . .	2566.3	2633.2	2667.7	2701.3	2734.3	2767.0	2799.3
(166.36)	H	703.261	2763.4	. . . . .	2764.4	2642.8	2687.7	2931.5	2974.6	3017.0	3059.1
	S	2.0059	6.6932	. . . . .	6.7404	6.8673	6.9604	7.0474	7.1296	7.2076	7.2627

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

				TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins)							
P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	325 (598.15)	350 (623.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
325 (136.29)	V	1.076	561.75	843.68	879.78	951.73	1023.5	1095.0	1166.5	1237.9	1309.2
	U	572.847	2545.7	2845.9	2885.5	2965.5	3046.9	3129.8	3214.4	3300.6	3388.6
	H	573.197	2728.3	3120.1	3171.4	3274.8	3379.5	3485.7	3593.5	3702.9	3814.1
	S	1.7004	6.9640	7.7530	7.8369	7.9965	8.1465	8.2885	8.4238	8.5527	8.6764
350 (138.87)	V	1.079	524.00	783.01	816.57	883.45	950.11	1016.6	1083.0	1149.3	1215.6
	U	583.892	2546.2	2845.6	2885.1	2965.2	3046.6	3129.6	3214.2	3300.5	3388.4
	H	584.270	2731.6	3119.6	3170.9	3274.4	3379.2	3485.4	3593.3	3702.7	3813.9
	S	1.7273	6.9392	7.7181	7.8022	7.9619	8.1120	8.2540	8.3892	8.5183	8.6421
375 (141.31)	V	1.081	491.13	730.42	761.79	824.28	886.54	948.66	1010.7	1072.6	1134.5
	U	594.332	2550.6	2845.2	2884.8	2964.9	3046.4	3129.4	3214.0	3300.3	3388.3
	H	594.737	2734.7	3119.1	3170.5	3274.0	3378.8	3485.1	3593.0	3702.5	3813.7
	S	1.7526	6.9160	7.6856	7.7698	7.9296	8.0798	8.2219	8.3571	8.4863	8.6101
400 (143.62)	V	1.084	462.22	684.41	713.85	772.50	830.92	889.19	947.35	1005.4	1063.4
	U	604.237	2552.7	2844.8	2884.5	2964.6	3046.2	3129.2	3213.8	3300.2	3388.2
	H	604.670	2737.6	3118.5	3170.0	3273.6	3378.5	3484.9	3592.8	3702.3	3813.5
	S	1.7764	6.8943	7.6552	7.7395	7.8994	8.0497	8.1919	8.3271	8.4563	8.5802
425 (145.82)	V	1.086	436.61	643.81	671.56	726.81	781.84	836.72	891.49	946.17	1000.8
	U	613.667	2554.8	2844.4	2884.1	2964.4	3045.9	3129.0	3213.7	3300.0	3388.0
	H	614.128	2740.3	3118.0	3169.5	3273.3	3378.2	3484.6	3592.5	3702.1	3813.4
	S	1.7990	6.8739	7.6265	7.7109	7.8710	8.0214	8.1636	8.2989	8.4282	8.5520
450 (147.92)	V	1.080	413.75	807.73	633.97	686.20	738.21	790.07	841.83	893.50	945.10
	U	622.672	2556.7	2844.0	2883.8	2964.1	3045.7	3128.8	3213.5	3299.8	3387.9
	H	623.162	2742.9	3117.5	3169.1	3272.9	3377.9	3484.3	3592.3	3701.9	3813.2
	S	1.8204	6.8547	7.5995	7.6840	7.8442	7.9947	8.1370	8.2723	8.4018	8.5255
475 (149.92)	V	1.091	393.22	575.44	600.33	649.87	699.18	748.34	797.40	846.37	895.27
	U	631.294	2558.5	2843.6	2863.4	2963.8	3045.4	3128.6	3213.3	3299.7	3387.7
	H	631.812	2745.3	3116.9	3168.6	3272.5	3377.6	3484.0	3592.1	3701.7	3813.0
	S	1.8408	6.8365	7.5739	7.6585	7.8189	7.9694	8.1118	8.2472	8.3765	8.5004
500 (151.84)	V	1.093	374.68	646.38	570.05	617.16	664.05	710.78	757.41	803.95	850.42
	U	839.569	2560.2	2843.2	2883.1	2963.5	3045.2	3128.4	3213.1	3299.5	3387.6
	H	640.116	2747.5	3116.4	3168.1	3272.1	3377.2	3483.8	3591.8	3701.5	3812.8
	S	1.8604	6.8192	7.5496	7.6343	7.7948	7.9454	8.0879	8.2233	8.3526	8.4786

	V	1.095	357.64	520.06	542.66	567.56	632.26	676.60	721.23	765.57	609.65
525	***U***	647.526	2561.6	2642.6	2662.7	2963.2	3045.0	3126.2	3213.0	3299.4	3387.5
(153.69)	***H***	646.103	2749.7	3115.9	3167.6	3271.7	3376.9	3463.5	3591.6	3701.3	3612.6
	S	1.6790	6.6027	7.5264	7.6112	7.7719	7.9226	6.0651	6.2006	6.3299	6.4539
	V	1.097	342.46	496.16	517.76	560.66	603.37	645.91	666.34	730.66	772.96
550	***U***	655.199	2563.3	2642.4	2662.4	2963.0	3044.7	3126.0	3212.6	3299.2	3367.3
(155.47)	***H***	655.602	2751.7	3115.3	3167.2	3271.3	3376.6	3463.2	3591.4	3701.1	3612.5
	S	1.6970	6.7670	7.5043	7.5692	7.7500	7.9006	6.0433	6.1769	6.3063	6.4323
	V	1.099	326.41	474.36	495.03	536.12	576.96	617.70	656.30	696.63	739.26
575	***U***	662.603	2564.6	2642.0	2662.1	2962.7	3044.5	3127.6	3212.6	3299.1	3367.2
(157.16)	***H***	663.235	2753.6	3114.6	3166.7	3271.0	3376.3	3462.9	3591.1	3700.9	3612.3
	S	1.9142	6.7720	7.4631	7.5661	7.7290	7.6799	6.0226	6.1561	6.2676	6.4116
	V	1.101	315.47	454.35	474.19	513.61	552.60	591.64	630.76	669.63	706.41
600	***U***	669.762	2566.2	2641.6	2661.7	2962.4	3044.3	3127.6	3212.4	3296.9	3367.1
(156.64)	*H*	670.423	2755.5	3114.3	3166.2	3270.6	3376.0	3462.7	3590.9	3700.7	3612.1
	S	1.9306	6.7575	7.4626	7.5479	7.7090	7.6600	6.0027	6.1363	6.2676	6.3919
	V	1.103	303.54	435.94	455.01	492.69	530.55	566.05	605.45	642.76	660.01
625	***U***	676.695	2567.5	**2841.2**	2661.4	2962.1	3044.0	3127.4	3212.2	3296.6	3366.9
(160.44)	*H*	677.364	2757.2	3113.7	3165.7	3270.2	3375.6	3462.4	3590.7	3700.5	3611.9
	S	1.9469	6.7437	7.4433	7.5265	7.6697	7.6406	7.9636	6.1192	6.2466	6.3729
	V	1.105	292.49	416.95	437.31	473.76	510.01	546.10	562.07	617.96	653.79
650	***U***	663.417	2566.7	2640.9	2661.0	2961.6	3043.6	3127.2	3212.1	3296.6	3366.6
(161.99)	***H***	664.135	2756.9	3113.2	3165.3	3269.6	3375.3	3462.1	3590.4	3700.3	3611.6
	S	1.9623	6.7304	7.4245	7.5099	7.6712	7.6224	7.9652	6.1009	6.2305	6.3546
	V	1.106	262.23	403.22	420.92	456.07	491.00	525.77	560.43	595.00	629.51
675	***U***	669.943	2570.0	2640.5	2660.7	2961.6	3043.6	3127.0	3211.9	3296.5	3366.7
(163.49)	*H*	690.669	2760.5	3112.6	3164.6	3269.4	3375.0	3461.6	3590.2	3700.1	3611.6
	S	1.9773	6.7176	7.4064	7.4919	7.6534	7.6046	7.9475	6.0633	6.2129	6.3371
	V	1.106	272.66	366.61	405.71	439.64	473.34	506.69	540.33	573.66	606.97
700	***U***	696.265	2571.1	2640.1	2660.3	2961.3	3043.3	3126.6	3211.7	3296.3	3366.5
(164.96)	***H***	697.061	2762.0	3112.1	3164.3	3269.0	3374.7	3461.6	3569.9	3699.9	3611.4
	S	1.9916	6.7052	7.3690	7.4745	7.6362	7.7675	7.9305	6.0663	6.1959	6.3201
	V	1.110	263.77	375.01	391.54	424.33	456.90	469.31	521.61	553.63	565.99
725	***U***	702.457	2572.2	2639.7	2660.0	2961.0	3043.1	3126.6	3211.5	3296.1	3366.4
(166.36)	*H*	703.261	2763.4	3111.5	3163.6	3266.7	3374.3	3461.3	3569.7	3699.7	3611.2
	S	2.0059	6.6932	7.3721	7.4576	7.6196	7.7710	7.9140	6.0499	6.1796	6.3036

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 175 (446.15)	200 (473.15)	220 (493.15)	240 (513.15)	260 (533.15)	260 (553.15)	300 (573.15)	325 (596.15)
	V	1.112	255.43	260.66	279.05	293.03	306.65	320.01	333.17	346.19	362.32
750	U	706.467	2573.3	2566.9	2632.1	2666.6	2700.6	2733.7	2766.4	2796.9	2639.3
(167.76)	H	709.301	2764.6	2762.5	2841.4	2666.6	2930.6	2973.7	3016.3	3056.5	3111.0
	S	2.0195	6.6817	6.7215	6.6494	6.9429	7.0303	7.1126	7.1912	7.2662	7.3556
	V	1.113	247.61	251.93	269.63	263.22	296.45	309.41	322.19	334.61	350.44
775	U	714.326	2574.3	2585.4	2631.0	2665.9	2699.6	2733.1	2765.9	2796.4	2636.9
(169.10)	H	715.169	2766.2	2760.7	2640.0	2665.4	2929.6	2972.9	3015.6	3057.9	3110.5
	S	2.0326	6.6705	6.7031	6.6319	6.9259	7.0137	7.0965	7.1751	7.2502	7.3400
	V	1.115	240.26	243.53	260.79	274.02	266.88	299.46	311.69	324.14	339.31
600	U	720.043	2575.3	2564.0	2629.9	2665.0	2699.1	2732.5	2765.4	2797.9	2636.5
(170.41)	H	720.935	2767.5	2776.6	2636.6	2884.2	2926.6	2972.1	3014.9	3057.3	3109.9
	s	2.0457	6.6596	6.6651	6.6146	6.9094	6.9976	7.0607	7.1595	7.2346	7.3247
	V	1.117	233.34	235.64	252.46	265.37	277.90	290.15	302.21	314.12	326.65
625	U	725.625	2576.2	2562.5	2626.6	2664.1	2696.4	2731.6	2764.6	2797.5	2636.1
(171.69)	H	726.547	2766.7	2776.9	2637.1	2663.1	2927.6	2971.2	3014.1	3056.6	3109.4
	S	2.0563	6.6491	6.6675	6.7962	6.6933	6.9619	7.0653	7.1443	7.2197	7.3096
	V	1.116	226.61	226.21	244.66	257.24	269.44	261.37	293.10	304.66	319.00
650	U	731.060	2577.1	2561.1	2627.7	2663.2	2697.6	2731.2	2764.3	2797.0	2637.7
(172.94)	H	732.031	2769.9	2775.1	2835.7	2661.9	2926.6	2970.4	3013.4	3056.0	3106.6
	S	2.0705	6.6388	6.6504	6.7620	6.6777	6.9666	7.0503	7.1295	7.2051	7.2954
	V	1.120	220.65	221.20	237.29	249.56	261.46	273.09	264.51	295.79	309.72
675	U	736.415	2576.0	2579.6	2626.6	2662.3	2696.6	2730.6	2763.7	2796.5	2637.3
(174.16)	H	737.394	2771.0	2773.1	2634.2	2660.7	2925.6	2969.5	3012.7	3055.3	3106.3
	S	2.0625	6.6269	6.6336	6.7662	6.6624	6.9516	7.0357	7.1152	7.1909	7.2613
	V	1.121	214.61	....	230.32	242.31	253.93	265.27	276.40	267.39	300.96
900	U	741.635	2576.6		2625.5	2661.4	2696.1	2729.9	2763.2	2796.1	2836.9
(175.36)	H	742.644	2772.1		2632.7	2679.5	2924.6	2966.7	3012.0	3054.7	3107.7
	S	2.0941	6.6192		6.7506	6.8475	6.9373	7.0215	7.1012	7.1771	7.2676
	V	1.123	209.28	....	223.73	235.46	246.60	257.67	266.73	279.44	292.86
925	U	746.746	2579.6	....	2624.3	2660.5	2695.3	2729.3	2762.6	2795.6	2636.5
(176.53)	H	747.764	2773.2	....	2831.3	2878.3	2923.6	2967.8	3011.2	3054.1	3107.2
	S	2.1055	6.6097	....	6.7357	6.6329	6.9231	7.0078	7.0675	7.1636	7.2543

	V	1.124	204.03	. . . . .	217.48	226.96	240.05	250.66	261.46	271.91	284.61
950	U	751.754	2560.4	. . . . .	2623.2	2659.5	2694.6	2728.7	2762.1	2795.1	2636.0
(177.67)	H	752.822	2774.2	. . . . .	2829.6	2677.0	2922.6	2967.0	3010.5	3053.4	3106.6
	S	2.1166	6.6005	. . . . .	6.7209	6.8187	6.9093	6.9941	7.0742	7.1505	7.2413
	V	1.126	199.04	. . . .	211.55	222.79	233.64	244.20	254.56	264.76	277.35
975	U	756.663	2581.1	. . . .	2622.0	2658.6	2693.6	2726.0	2761.5	2794.6	2835.6
(178.79)	H	757.761	2775.2	. . . .	2826.3	2875.8	2921.6	2986.1	3009.7	3052.8	3106.1
	S	2.1275	6.5916	. . . .	6.7064	6.8048	6.6958	6.9609	7.0612	7.1377	7.2266
	V	1.127	194.29	. . . . .	205.92	216.93	227.55	237.89	248.01	257.98	270.27
1000	U	761.476	2581.9	. . . . .	2620.9	2657.7	2693.0	2727.4	2761.0	2794.2	2835.2
(179.86)	H	762.605	2776.2	. . . . .	2626.6	2674.6	2920.6	2965.2	3009.0	3052.1	3105.5
	S	2.1382	6.5828	. . . . .	6.6922	6.7911	6.6825	6.9680	7.0485	7.1251	7.2163
	V	1.130	185.45	. . . . .	195.45	206.04	216.24	226.15	235.64	245.37	257.12
1050	U	770.843	2563.3	. . . . .	2618.5	2655.8	2691.5	2726.1	2759.9	2793.2	2834.4
(182.02)	H	772.029	2778.0	. . . . .	2623.8	2672.1	2916.5	2963.5	3007.5	3050.6	3104.4
	S	2.1588	6.5659	. . . . .	6.6645	6.7647	6.6569	6.9430	7.0240	7.1009	7.1924
	V	1.133	177.38	. . . .	185.92	196.14	205.96	215.47	224.77	233.91	245.16
1100	U	779.070	2584.5	. . . .	2616.2	2653.9	2689.9	2724.7	2756.8	2792.2	2833.6
(184.07)	H	761.124	2779.7	. . . .	2620.7	2869.6	2916.4	2961.6	3006.0	3049.6	3103.3
	S	2.1766	6.5497	. . . .	6.6379	6.7392	6.6323	6.9190	7.0005	7.0778	7.1695
	V	1.136	169.99	. . . . .	177.22	187.10	196.56	205.73	214.67	223.44	234.25
1150	U	768.611	2585.8	. . . . .	2613.8	2651.9	2686.3	2723.4	2757.7	2791.3	2832.8
(166.05)	H	769.917	2781.3	. . . . .	2817.6	2667.1	2914.4	2960.0	3004.5	3048.2	3102.2
	S	2.1977	6.5342	. . . . .	6.6122	6.7147	6.6086	6.6959	6.9779	7.0556	7.1476
	V	1.139	163.20	. . . .	169.23	178.80	187.95	196.79	205.40	213.85	224.24
1200	U	797.064	2566.9	. . . .	2611.3	2650.0	2686.7	2722.1	2756.5	2790.3	2832.0
(187.96)	H	796.430	2762.7	. . . .	2614.4	2864.5	2912.2	2958.2	3003.0	3046.9	3101.0
	S	2.2161	6.5194	. . . .	6.5872	6.6909	6.7856	6.8738	6.9562	7.0342	7.1266
	V	1.141	156.93	. . . . .	161.88	171.17	180.02	188.56	196.88	205.02	215.03
1250	U	805.259	2588.0	. . . . .	2608.9	2646.0	2685.1	2720.8	2755.4	2789.3	2631.1
(189.81)	H	806.685	2784.1	. . . . .	2811.2	2861.9	2910.1	2956.5	3001.5	3045.6	3099.9
	S	2.2338	6.5050	. . . . .	6.5630	6.6660	6.7637	6.8523	6.9353	7.0136	7.1064
	V	1.144	151.13	. . .	155.09	164.11	172.70	180.97	189.01	196.87	206.53
1300	U	813.213	2589.0	. . . .	2606.4	2646.0	2683.5	2719.4	2754.3	2788.4	2830.3
(191.61)	H	814.700	2785.4	. . . .	2808.0	2859.3	2908.0	2954.7	3000.0	3044.3	3096.8
	S	2.2510	6.4913	. . . .	6.5394	6.6457	6.7424	6.8316	6.9151	6.9938	7.0869

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (833.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
				TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins)							
	V	1.112	255.43	378.31	394.22	410.05	441.55	472.90	504.15	535.30	566.40
750	U	708.467	2573.3	2879.6	2920.1	2960.7	3042.9	3126.3	3211.4	3298.0	3366.2
(167.76)	H	709.301	2764.8	3163.4	3215.7	3268.3	3374.0	3481.0	3589.5	3699.5	3811.0
	S	2.0195	6.6817	7.4416	7.5240	7.6035	7.7550	7.8981	8.0340	8.1637	8.2880
	V	1.113	247.61	365.94	381.35	396.69	427.20	457.56	487.81	517.97	548.07
775	U	714.326	2574.3	2879.3	2919.8	2960.4	3042.6	3126.1	3211.2	3297.8	3386.1
(169.10)	H	715.189	2766.2	3162.9	3215.3	3267.9	3373.7	3460.8	3589.2	3699.3	3810.9
	S	2.0326	6.6705	7.4259	7.5084	7.5880	7.7396	7.6827	8.0187	8.1484	8.2727
	V	1.115	240.28	364.34	369.29	384.18	413.74	443.17	472.49	501.72	530.89
800	U	720.043	2575.3	2878.9	2919.5	2960.2	3042.4	3125.9	3211.0	3297.7	3386.0
(170.41)	H	720.935	2767.5	3162.4	3214.9	3267.5	3373.4	3480.5	3589.0	3699.1	3610.7
	S	2.0457	6.6596	7.4107	7.4932	7.5729	7.7246	7.8678	8.0038	8.1336	8.2579
	V	1.117	233.34	343.45	357.96	372.39	401.10	429.65	458.10	486.46	514.76
825	U	725.625	2576.2	2878.6	2919.1	2959.9	3042.2	3125.7	3210.8	3297.5	3385.8
(171.89)	H	726547	2768.7	3161.9	3214.5	3267.1	3373.1	3480.2	3588.8	3698.8	3810.5
	S	2.0583	6.6491	7.3959	7.4786	7.5583	7.7101	7.8533	7.9894	8.1192	8.2436
	V	1.118	226.81	333.20	347.29	361.31	389.20	416.93	444.56	472.09	499.57
850	U	731.080	2577.1	2878.2	2918.8	2959.6	3041.9	3125.5	3210.7	3297.4	3365.7
(172.94)	H	732.031	2769.9	3161.4	3214.0	3266.7	3372.7	3479.9	3588.5	3698.6	3810.3
	S	2.0705	6.6388	7.3815	7.4643	7.5441	7.6960	7.8393	7.9754	8.1053	8.2296
	V	1.120	220.65	323.53	337.24	350.87	377.98	404.94	431.79	456.55	485.25
875	U	736.415	2578.0	2877.9	2918.5	2959.3	3041.7	3125.3	3210.5	3297.2	3385.6
(174.16)	H	737.394	2771.0	3161.0	3213.6	3266.3	3372.4	3479.7	3588.3	3698.4	3810.2
	S	2.0825	6.6289	7.3676	7.4504	7.5303	7.6823	7.8257	7.9618	8.0917	8.2161
	V	1.121	214.81	314.40	327.74	341.01	367.39	393.61	419.73	445.76	471.72
900	U	741.835	2578.8	2877.5	2918.2	2959.0	3041.4	3125.1	3210.3	3297.1	3385.4
(175.36)	H	742.644	2772.1	3160.5	3213.2	3266.0	3372.1	3479.4	3588.1	3698.2	3810.0
	S	2.0941	6.6192	7.3540	7.4370	7.5169	7.6689	7.8124	7.9486	8.0785	8.2030
	V	1.123	209.28	305.76	318.75	331.68	357.36	382.90	408.32	433.66	458.93
925	U	746.746	2579.6	2877.2	2917.9	2958.8	3041.2	3124.9	3210.1	3296.9	3385.3
(176.53)	H	747.764	2773.2	3160.0	3212.7	3265.6	3371.8	3479.1	3587.8	3898.0	3809.8
	S	2.1055	6.6097	7.3408	7.4238	7.5038	7.6560	7.7995	7.9357	8.0657	8.1902

950 (177.67)	V	1.124	204.03	297.57	310.24	322.64	347.87	372.74	397.51	422.19	446.81
	U	751.754	2580.4	2876.8	2917.6	2958.5	3041.0	3124.7	3209.9	3296.7	3385.1
	H	752.822	2774.2	3159.5	3212.3	3265.2	3371.5	3478.8	3587.6	3697.8	3809.6
	S	2.1166	6.6005	7.3279	7.4110	7.4911	7.6433	7.7869	7.9232	8.0532	8.1777
975 (178.79)	V	1.126	199.04	289.81	302.17	314.45	336.86	363.11	367.26	411.32	435.31
	U	756.663	2561.1	2876.5	2917.3	2956.2	3040.7	3124.5	3209.8	3296.6	3385.0
	H	757.761	2775.2	3159.0	3211.9	3264.8	3371.1	3478.6	3587.3	3697.6	3809.4
	S	2.1275	6.5916	7.3154	7.3986	7.4787	7.6310	7.7747	7.9110	8.0410	8.1656
1000 (179.88)	V	1.127	194.29	282.43	294.50	306.49	330.30	353.96	377.52	400.98	424.38
	U	761.478	2581.9	2676.1	2917.0	2957.9	3040.5	3124.3	3209.6	3296.4	3384.9
	H	762.605	2776.2	3158.5	3211.5	3264.4	3370.8	3478.3	3587.1	3697.4	3809.3
	S	2.1382	6.5828	7.3031	7.3664	7.4665	7.6190	7.7627	7.8991	8.0292	8.1537
1050 (182.02)	V	1.130	185.45	268.74	280.25	291.69	314.41	336.97	359.43	381.79	404.10
	U	770.643	2583.3	2875.4	2916.3	2957.4	3040.0	3123.9	3209.2	3296.1	3364.6
	H	772.029	2778.0	3157.6	3210.6	3263.6	3370.2	3477.7	3566.6	3697.0	3808.9
	S	2.1588	6.5659	7.2795	7.3829	7.4432	7.5958	7.7397	7.8762	8.0063	8.1309
1100 (184.07)	V	1.133	177.38	256.28	267.30	276.24	299.96	321.53	342.98	364.35	385.85
	U	779.878	2584.5	2874.7	2915.7	2956.8	3039.6	3123.5	3208.9	3295.8	3384.3
	H	781.124	2779.7	3156.6	3209.7	3262.9	3369.5	3477.2	3686.2	3696.6	3808.5
	S	2.1788	6.5497	7.2569	7.3405	7.4209	7.5737	7.7177	7.8543	7.9645	8.1092
1150 (186.05)	V	1.136	169.99	244.91	255.47	265.96	286.77	307.42	327.97	348.42	368.81
	U	788.611	2585.8	2874.0	2915.1	2956.2	3039.1	3123.1	3208.5	3295.5	3384.1
	H	789.917	2781.3	3155.6	3208.9	3262.1	3368.9	3476.6	3585.7	3696.2	3608.2
	S	2.1977	6.5342	7.2352	7.3190	7.3995	7.5525	7.6966	7.8333	7.9636	8.0883
1200 (187.96)	V	1.139	163.20	234.49	244.63	254.70	274.68	294.50	314.20	333.82	353.38
	U	797.064	2586.9	2873.3	2914.4	2955.7	3038.6	3122.7	3208.2	3295.2	3363.8
	H	798.430	2782.7	3154.6	3208.0	3261.3	3368.2	3476.1	3585.2	3695.8	3807.8
	S	2.2161	6.5194	7.2144	7.2983	7.3790	7.5323	7.6765	7.8132	7.9436	8.0684
1250 (189.81)	V	1.141	156.93	224.90	234.66	244.35	263.55	282.60	301.64	320.39	339.18
	U	805.259	2568.0	2872.5	2913.8	2955.1	3036.1	3122.3	3207.8	3294.9	3363.5
	H	806.685	2764.1	3153.7	3207.1	3260.5	3367.6	3475.5	3584.7	3695.4	3607.5
	S	2.2338	6.5050	7.1944	7.2785	7.3593	7.5128	7.6571	7.7940	7.9244	8.0493
1300 (191.61)	V	1.144	151.13	216.05	225.46	234.79	253.28	271.62	289.85	307.99	326.07
	U	813.213	2589.0	2871.8	2913.2	2954.5	3037.7	3121.9	3207.5	3294.6	3363.2
	H	814.700	2785.4	3152.7	3206.3	3259.7	3366.9	3475.0	3584.3	3695.0	3807.1
	S	2.2510	6.4913	7.1751	7.2594	7.3404	7.4940	7.6365	7.7764	7.9060	8.0309

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 200 (473.15)	225 (498.15)	250 (523.15)	275 (548.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (823.15)	375 (846.15)
1350 (193.35)	V	1.148	145.74	146.79	159.70	189.98	179.79	189.33	198.88	207.85	218.93
	U	820.944	2589.9	2803.9	2863.8	2700.1	2744.4	2787.4	2829.5	2671.1	2912.5
	H	822.491	2768.8	2604.7	2689.2	2929.5	2987.1	3043.0	3097.7	3151.7	3205.4
	S	2.2878	8.4760	8.5165	8.8493	8.7875	8.8750	8.9748	7.0881	7.1588	7.2410
1400 (195.04)	V	1.149	140.72	142.94	153.57	183.55	173.06	182.32	191.35	200.24	209.02
	U	828.485	2590.8	2801.3	2851.7	2898.8	2743.2	2788.4	2828.8	2870.4	2911.9
	H	830.074	2787.8	2601.4	2688.7	2927.8	2985.5	3041.8	3096.5	3150.7	3204.5
	S	2.2837	8.4851	6.4941	8.8285	8.7477	8.8580	8.9581	7.8499	7.1388	7.2233
1450 (196.69)	V	1.151	136.04	137.48	147.88	157.57	188.83	175.79	184.54	193.15	201.85
	U	835.791	2591.8	2598.7	2849.7	2897.1	2742.0	2785.4	2827.8	2889.7	2911.3
	H	837.480	2786.9	2798.1	2684.1	2925.5	2983.9	3040.3	3095.4	3149.7	3203.8
	S	2.2993	8.4528	8.4722	8.8062	8.7288	8.8378	8.9361	7.0322	7.1212	7.2081
1500 (198.29)	V	1.154	131.86	132.36	142.53	151.99	161.00	189.70	178.19	168.53	194.77
	U	642.933	2592.4	2596.1	2847.7	2895.5	2740.8	2784.4	2828.9	2686.9	2910.8
	H	844.883	2789.9	2794.7	2681.5	2923.5	2962.3	3038.9	3094.2	3146.7	3202.8
	S	2.3145	8.4408	8.4506	8.5665	6.7099	8.8198	8.9207	7.0152	7.1044	7.1894
1550 (199.85)	V	1.158	127.55	127.81	137.54	148.77	155.54	184.00	172.25	180.34	188.33
	U	849.901	2593.2	2593.5	2845.8	2694.0	2739.5	2763.4	2828.1	2886.2	2910.0
	H	851.694	2790.8	2791.3	2856.9	2921.5	2980.8	3037.8	3093.1	3147.7	3201.9
	S	2.3292	8.4289	8.4298	8.5892	8.8917	8.6022	6.9038	8.9988	7.0881	7.1733
1600 (201.37)	V	1.159	123.89	....	132.85	141.87	150.42	158.88	188.86	174.54	182.30
	U	658.707	2593.8	....	2843.7	2892.4	2738.3	2782.4	2825.2	2887.5	2909.3
	H	858.561	2791.7	....	2658.3	2919.4	2979.0	3038.2	3891.9	3148.7	3201.0
	S	2.3438	8.4175	....	8.5503	8.8740	8.7852	8.6673	8.9825	7.0723	7.1577
1850 (202.88)	V	1.181	120.05	....	128.45	137.27	145.81	153.84	181.44	169.09	178.83
	U	863.359	2594.5	....	2841.7	2690.9	2737.1	2781.3	2824.4	2888.7	2908.7
	H	685.275	2792.6	....	2653.8	2917.4	2977.3	3034.8	3090.8	3145.7	3200.1
	S	2.3578	8.4085	....	8.5319	8.8587	8.7887	8.8713	8.9889	7.0589	7.1425
1700 (204.31)	V	1.183	118.82	....	124.31	132.94	141.09	146.91	158.51	183.98	171.30
	U	889.888	2595.1	....	2839.8	2889.3	2735.8	2780.3	2823.5	2888.0	2908.0
	H	871.643	2793.4		2651.0	2915.3	2975.8	3033.5	3089.8	3144.7	3199.2
	S	2.3713	8.3957		8.5136	8.6398	8.7528	8.8557	8.9518	7.0419	7.1277

	V	1.186	113.38	....	120.39	128.85	136.82	144.45	151.87	159.12	166.27
1750	U	876.234	2595.7	....	2637.6	2687.7	2734.5	2779.3	2822.7	2865.3	2907.4
(205.72)	H	878.274	2794.1	....	2848.2	2913.2	2974.0	3032.1	3088.4	3143.7	3198.4
	S	2.3846	6.3853	....	6.4961	6.6233	6.7368	6.8405	6.9368	7.0273	7.1133
	V	1.168	110.32	....	116.89	124.99	132.78	140.24	147.48	154.55	161.51
1800	U	882.472	2596.3	....	2635.5	2686.1	2733.3	2778.2	2821.8	2864.5	2906.7
(207.11)	H	884.574	2794.8	....	2845.5	2911.0	2972.3	3030.7	3087.3	3142.7	3197.5
	S	2.3976	6.3751	....	6.4787	6.6071	6.7214	6.8257	6.9223	7.0131	7.0993
	V	1.170	107.41	....	113.19	121.33	128.96	136.26	143.33	150.23	157.02
1850	U	888.585	2596.8	....	2633.3	2684.4	2732.0	2777.2	2820.9	2863.8	2906.1
(208.47)	H	890.750	2795.5	....	2842.8	2908.9	2970.6	3029.3	3086.1	3141.7	3196.8
	S	2.4103	6.3651	....	6.4616	6.5912	6.7064	6.8112	6.9082	6.9993	7.0856
	V	1.172	104.65	....	109.87	117.87	125.35	132.49	139.39	146.14	152.76
1900	U	894.580	2597.3	....	2631.2	2682.8	2730.7	2776.2	2820.1	2863.0	2905.4
(209.80)	H	896.807	2796.1	....	2840.0	2906.7	2968.8	3027.9	3084.9	3140.7	3195.7
	S	2.4228	6.3554	....	6.4448	6.5757	6.6917	6.7970	6.8944	6.9857	7.0723
	V	1.174	102.031	....	106.72	114.58	121.91	128.90	135.66	142.25	148.72
1950	U	900.461	2597.7	....	2629.0	2681.1	2729.4	2775.1	2819.2	2862.3	2904.8
(211.10)	H	902.752	2796.7	....	2837.1	2904.6	2967.1	3026.5	3083.7	3139.7	3194.8
	S	2.4349	6.3459	....	6.4283	6.5604	6.6772	6.7831	6.8809	6.9725	7.0593
	V	1.177	99.536	....	103.72	111.45	118.65	125.50	132.11	138.56	144.89
2000	U	906.236	2598.2	....	2626.9	2679.5	2728.1	2774.0	2818.3	2861.5	2904.1
(212.37)	H	908.589	2797.2	....	2834.3	2902.4	2965.4	3025.0	3082.5	3138.6	3193.9
	S	2.4469	6.3366	....	6.4120	6.5464	6.6631	6.7696	6.8677	6.9596	7.0466
	V	1.181	94.890	....	98.147	105.64	112.59	119.18	125.53	131.70	137.76
2100	U	917.479	2598.9	....	2622.4	2676.1	2725.4	2771.9	2816.5	2860.0	2902.8
(214.85)	H	919.959	2798.2	....	2828.5	2897.9	2961.9	3022.2	3080.1	3136.6	3192.1
	S	2.4700	6.3187	....	6.3602	6.5162	6.6356	6.7432	6.8422	6.9347	7.0220
	V	1.185	90.652	....	93.067	100.35	107.07	113.43	119.53	125.47	131.28
2200	U	928.346	2599.6	....	2617.9	2672.7	2722.7	2769.7	2814.7	2858.5	2901.5
(217.24)	H	930.953	2799.1	....	2822.7	2893.4	2958.3	3019.3	3077.7	3134.5	3190.3
	S	2.4922	8.3015	....	6.3492	6.4879	6.6091	6.7179	6.8177	6.9107	6.9985
	V	1.189	86.769	....	88.420	95.513	102.03	108.18	114.06	119.77	125.36
2300	U	938.866	2600.2	....	2613.3	2669.2	2720.0	2767.6	2812.9	2857.0	2900.2
(219.55)	H	941.601	2799.8	....	2816.7	2888.9	2954.7	3016.4	3075.3	3132.4	3188.5
	S	2.5136	6.2849	....	6.3190	6.4605	6.5835	6.6935	6.7941	6.8877	6.9759

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 400 (673.15)	425 (698.15)	450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
	V	1.146	145.74	225.94	234.88	243.78	252.63	261.46	279.03	296.51	313.93
1350	U	620.944	2589.9	2953.9	2995.5	3037.2	3079.2	3121.5	3207.1	3294.3	3383.0
(193.35)	H		2786.6	3259.0	3312.6	3366.3	3420.2	3474.4	3583.8	3694.5	3806.8
	S	822.491 2.2676	6.4780	7.3221	7.4003	7.4759	7.5493	7.8205	7.7578	7.8882	8.0132
	V	1.149	140.72	217.72	226.35	234.95	243.50	252.02	268.98	285.85	302.66
1400	U	826.465	2590.8	2953.4	2994.9	3036.7	3078.7	3121.1	3206.8	3293.9	3382.7
(195.04)	H	830.074	2787.8	3258.2	3311.8	3365.6	3419.8	3473.9	3583.3	3694.1	3806.4
	S	2.2837	6.4651	7.3045	7.3828	7.4585	7.5319	7.6032	7.7404	7.8710	7.9961
	V	1.151	136.04	210.06	218.42	226.72	234.99	243.23	259.62	275.93	292.16
1450	U	835.791	2591.6	2952.8	2994.4	3036.2	3078.3	3120.7	3206.4	3293.6	3382.4
(196.69)	H	837.460	2788.9	3257.4	3311.1	3365.0	3419.0	3473.3	3582.9	3693.7	3606.1
	S	2.2993	8.4526	7.2874	7.3658	7.4416	7.5151	7.5865	7.7237	7.8545	7.9796
	V	1.154	131.88	202.92	211.01	219.05	227.06	235.03	250.89	266.66	282.37
1500	U	842.933	2592.4	2952.2	2993.9	3035.6	3077.9	3120.3	3206.0	3293.3	3382.1
(196.29)	H	844.663	2789.9	3256.6	3310.4	3364.3	3418.4	3472.8	3582.4	3693.3	3805.7
	S	2.3145	6.4406	7.2709	7.3494	7.4253	7.4989	7.5703	7.7077	7.8385	7.9638
	V	1.156	127.55	196.24	204.08	211.87	219.63	227.35	242.72	258.00	273.21
1550	U	849.901	2593.2	2951.7	2993.4	3035.3	3077.4	3119.8	3205.7	3293.0	3381.9
(199.65)	H	651.694	2790.8	3255.6	3309.7	3363.7	3417.8	3472.2	3581.9	3692.9	3805.3
	S	2.3292	6.4289	7.2550	7.3338	7.4095	7.4832	7.5547	7.6921	7.8230	7.9482
	V	1.159	123.69	189.97	197.58	205.15	212.67	220.16	235.06	249.87	264.62
1600	U	856.707	2593.8	2951.1	2992.9	3034.8	3077.0	3119.4	3205.3	3292.7	3381.6
(201.37)	H	858.561	2791.7	3255.0	3309.0	3363.0	3417.2	3471.7	3581.4	3692.5	3805.0
	S	2.3436	6.4175	7.2394	7.3182	7.3942	7.4679	7.5395	7.6770	7.8080	7.9333
	V	1.161	120.05	184.09	191.46	198.82	206.13	213.40	227.86	242.24	256.55
1650	U	863.359	2594.5	2950.5	2992.3	3034.3	3076.5	3119.0	3205.0	3292.4	3381.3
(202.66)	H	865.275	2792.6	3254.2	3308.3	3362.4	3416.7	3471.1	3581.0	3692.1	3804.6
	S	2.3576	6.4065	7.2244	7.3032	7.3794	7.4531	7.5248	7.6624	7.7934	7.9188
	V	1.163	116.62	178.55	185.74	192.87	199.97	207.04	221.09	235.06	248.98
1700	U	869.866	2595.1	2949.9	2991.8	3033.9	3076.1	3118.6	3204.6	3292.1	3381.0
(204.31)	H	871.843	2793.4	3253.5	3307.6	3361.7	3416.1	3470.6	3580.5	3691.7	3804.3
	S	2.3713	8.3957	7.2098	7.2887	7.3649	7.4388	7.5105	7.6482	7.7793	7.9047

	V	1.166	113.38	173.32	180.32	187.26	194.17	201.04	214.71	228.28	241.80
1750	U	876.234	2595.7	2949.3	2991.3	3033.4	3075.7	3118.2	3204.3	3291.8	3380.8
(205.72)	H	878.274	2794.1	3252.7	3306.9	3361.1	3415.5	3470.0	3580.0	3691.3	3803.9
	s	2.3846	6.3853	7.1955	7.2746	7.3509	7.4248	7.4965	7.6344	7.7656	7.8910
	V	1.168	110.32	168.39	175.20	181.97	188.69	195.38	208.68	221.89	235.03
1800	U	882.472	2596.3	2948.8	2990.8	3032.9	3075.2	3117.8	3203.9	3291.5	3380.5
(207.11)	H	884.574	2794.8	3251.9	3306.1	3360.4	3414.9	3469.5	3579.5	3690.9	3803.6
	S	2.3976	6.3751	7.1816	7.2608	7.3372	7.4112	7.4830	7.6209	7.7522	7.8777
	V	1.170	107.41	163.73	170.37	176.96	183.50	190.02	202.97	215.84	228.64
1850	U	888.585	2596.8	2948.2	2990.3	3032.4	3074.8	3117.4	3203.6	3291.1	3380.2
(208.47)	H	890.750	2795.5	3251.1	3305.4	3359.8	3414.3	3468.9	3579.1	3690.4	3803.2
	S	2.4103	6.3651	7.1681	7.2474	7.3239	7.3980	7.4698	7.6079	7.7392	7.8648
	V	1.172	104.65	159.30	165.78	172.21	178.59	184.94	197.57	210.11	222.58
1900	U	894.580	2597.3	2947.6	2989.7	3031.9	3074.3	3117.0	3203.2	3290.8	3380.0
(209.80)	H	896.807	2796.1	3250.3	3304.7	3359.1	3413.7	3468.4	3578.6	3690.0	3802.8
	S	2.4228	6.3554	7.1550	7.2344	7.3109	7.3851	7.4570	7.5951	7.7265	7.8522
	V	1.174	102.031	155.11	161.43	187.70	173.93	180.13	192.44	204.67	216.83
1950	U	900.461	2597.7	2947.0	2989.2	3031.5	3073.9	3116.6	3202.9	3290.5	3379.7
(211.10)	H	902.752	2796.7	3249.5	3304.0	3358.5	3413.1	3467.8	3578.1	3689.6	3802.5
	S	2.4349	6.3459	7.1421	7.2216	7.2983	7.3725	7.4445	7.5827	7.7142	7.8399
	V	1.177	99.536	151.13	157.30	163.42	169.51	175.55	187.57	199.50	211.36
2000	U	906.236	2598.2	2946.4	2988.7	3031.0	3073.5	3116.2	3202.5	3290.2	3379.4
(212.37)	H	908.589	2797.2	3248.7	3303.3	3357.8	3412.5	3467.3	3577.6	3689.2	3802.1
	S	24469	6.3366	7.1296	7.2092	7.2859	7.3602	7.4323	7.5706	7.7022	7.8279
	V	1.181	94.890	143.73	149.63	155.48	161.28	167.06	178.53	189.91	201.22
2100	U	917.479	2598.9	2945.3	2987.6	3030.0	30726	3115.3	3201.8	3289.6	3378.9
(214.85)	H	919.959	2798.2	3247.1	3301.8	3356.5	3411.3	3466.2	3576.7	3688.4	3801.4
	S	2.4700	6.3187	7.1053	7.1851	7.2621	7.3365	7.4087	7.5472	7.6789	7.8048
	V	1.185	90.652	137.00	142.65	148.25	153.81	159.34	170.30	181.19	192.00
2200	U	928.346	2599.6	2944.1	2986.6	3029.1	3071.7	3114.5	3201.1	3289.0	3378.3
(217.24)	H	930.953	2799.1	3245.5	3300.4	3355.2	3410.1	3465.1	3575.7	3687.6	3800.7
	S	2.4922	6.3015	7.0821	7.1621	7.2393	7.3139	7.3862	7.5249	7.6568	7.7827
		1.189	86.769	130.85	136.28	141.65	146.99	152.28	162.80	173.22	183.58
2300	U	938.866	2600.2	2942.9	2985.5	3028.1	3070.8	3113.7	3200.4	3288.3	3377.8
(219.55)	H	941.601	2799.8	3243.9	3299.0	3353.9	3408.9	3464.0	3574.8	3686.7	3800.0
	S	2.5136	6.2849	7.0598	7.1401	7.2174	7.2922	7.3646	7.5035	7.6355	7.7616

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat	vap sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 225 (498.15)	250 (523.15)	275 (548.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)
	V	1.193	83.199	84.149	91.075	97.411	103.36	109.05	114.55	119.93	125.22
2400	U	949.066	2600.7	2608.6	2665.6	2717.3	2765.4	2811.1	2855.4	2898.8	2941.7
(221.78)	H	951.929	2800.4	2810.6	2884.2	2951.1	3013.4	3072.8	3130.4	3186.7	3242.3
	S	2.5343	6.2690	6.2894	6.4338	6.5586	6.6699	6.7714	6.8656	6.9542	7.0384
	V	1.197	79.905	80.210	86.985	93.154	98.925	104.43	109.75	114.94	120.04
2500	U	958.969	2601.2	2603.8	2662.0	2714.5	2763.1	2809.3	2853.9	2897.5	2940.6
(223.94)	H	961.962	2800.9	2804.3	2879.5	2947.4	3010.4	3070.4	3128.2	3184.8	3240.7
	S	2.5543	6.2536	6.2604	6.4077	6.5345	6.6470	6.7494	6.8442	6.9333	7.0178
	V	1.201	76.856		83.205	89.220	94.830	100.17	105.32	110.33	115.26
2600	U	968.597	2601.5		2658.4	2711.7	2760.9	2807.4	2852.3	2896.1	2939.4
(226.04)	H	971.720	2801.4	....	2874.7	2943.6	3007.4	3087.9	3126.1	3183.0	3239.0
	S	2.5736	8.2387	......	6.3823	6.5110	6.6249	8.7281	8.8236	6.9131	6.9979
	V	1.205	74.025	......	79.698	85.575	91.036	96.218	101.21	106.07	110.83
2700	U	977.968	2601.8	......	2654.7	2708.8	2758.6	2805.6	2850.7	2894.8	2938.2
(228.07)	H	981.222	2801.7	......	2869.9	2939.8	3004.4	3065.4	3124.0	3181.2	3237.4
	S	2.5924	6.2244	......	6.3575	6.4882	6.6034	6.7075	6.8036	6.8935	6.9787
	V	1.209	71.389	....	76.437	82.187	87.510	92.550	97.395	102.10	106.71
2800	U	987.100	2602.1	....	2650.9	2705.9	2766.3	2803.7	2849.2	2893.4	2937.0
(230.05)	H	990.485	2802.0	....	2864.9	2936.0	3001.3	3062.8	3121.9	3179.3	3235.8
	S	2.6106	6.2104	....	6.3331	6.4659	6.5824	6.6875	6.7842	6.8746	6.9601
	V	1.213	68.928		73.395	79.029	84.226	89.133	93.843	98.414	102.88
2900	U	996.008	2602.3		2647.1	2702.9	2754.0	2801.8	2847.6	2892.0	2935.8
(231.97)	H	999.524	2802.2	....	2859.9	2932.1	2998.2	3060.3	3119.7	3177.4	3234.1
	S	2.6283	6.1969	....	6.3092	8.4441	6.5621	6.6681	6.7654	6.8563	8.9421
	V	1.216	66.626	....	70.551	76.078	81.159	85.943	90.526	94.969	99.310
3000	U	1004.7	2602.4	....	2643.2	2700.0	2751.6	2799.9	2848.0	2890.7	2934.6
(233.84)	H	1008.4	2802.3		2854.8	2928.2	2996.1	3057.7	3117.5	3175.6	3232.5
	S	2.6455	6.1837	......	6.2857	6.4228	6.5422	6.6491	8.7471	8.8385	6.9246
	V	1.220	64.467		67.885	73.315	78.287	82.958	87.423	91.745	95.965
3100	U	1013.2	2602.5		2639.2	2697.0	2749.2	2797.9	2844.3	2889.3	2933.4
(235.67)	H	1017.0	2802.3		2849.6	2924.2	2991.9	3055.1	3115.4	3173.7	3230.8
	S	2.6623	6.1709		6.2626	6.4019	6.5227	6.6307	6.7294	6.8212	6.9077

	V	1.224	62.439		65.380	70.721	75.593	80.156	84.513	88.723	92.629
3200	U	1021.5	2602.5		2635.2	2693.9	2746.8	2796.0	2a42.7	2887.9	2932.1
(237.45)	H	1025.4	2602.3		2644.4	2920.2	2966.7	3052.5	3113.2	3171.6	3229.2
	s	2.6766	6.1585		6.2398	6.3815	6.5037	6.6127	6.7120	6.6043	6.8912
	V	1.227	60.529		63.021	66.282	73.061	77.526	61.776	85.883	89.883
3300	U	1029.7	2602.5		2631.1	2690.8	2744.4	2794.0	2641.1	2686.5	2930.9
(239.18)	H	1033.7	2802.3		2639.0	2916.1	2985.5	3049.9	3110.9	3169.9	3227.5
	S	2.6945	6.1463		6.2173	6.3614	6.4851	6.5951	6.6952	6.7679	6.8752
	V	1.231	56.726		60.796	65.982	70.675	75.048	79.204	63.210	87.110
3400	U	1037.6	2602.5		2626.9	2667.7	2741.9	2792.0	2839.4	2665.1	2929.7
(240.88)	H	1041.8	2602.1		2833.6	2912.0	2962.2	3047.2	3108.7	3168.0	3225.9
	S	2.7101	6.1344		6.1951	6.3416	6.4669	6.5779	6.6767	6.7719	6.6595
	V	1.235	57.025	. .	58.693	63.812	68.424	72.710	76.776	80.689	84.494
3500	U	1045.4	2602.4	. .	2622.7	2664.5	2739.5	2790.0	2637.6	2683.7	2926.4
(242.54)	H	1049.8	2602.0		2828.1	2907.8	2979.0	3044.5	3106.5	3166.1	3224.2
	S	2.7253	6.1228		6.1732	6.3221	6.4491	6.5611	6.6626	6.7563	6.8443
	V	1.236	55.415		56.702	61.759	66.297	70.501	74.462	78.308	62.024
3600	U	1053.1	2602.2		2616.4	2681.3	2737.0	2788.0	2636.1	2882.3	2927.2
(244.16)	H	1057.6	2801.7		2822.5	2903.6	2975.6	3041.8	3104.2	3164.2	3222.5
	S	2.7401	6.1115		6.1514	6.3030	6.4315	6.5446	6.6468	6.7411	6.6294
	V	1.242	53.888	. .	54.612	59.614	64.282	68.410	72.311	76.055	79.667
3700	U	1060.6	2602.1	. .	2614.0	2678.0	2734.4	2786.0	2634.4	2860.8	2926.0
(245.75)	H	1065.2	2801.4	. .	2816.8	2899.3	2972.3	3039.1	3102.0	3162.2	3220.6
	S	2.7547	6.1004	. .	6.1299	6.2641	6.4143	6.5284	6.6314	6.7262	6.6149
	V	1.245	52.438	. .	53.017	57.966	62.372	66.429	70.254	73.920	77.473
3800	U	1068.0	2601.9	. .	2609.5	2674.7	2731.9	2783.9	2832.7	2879.4	2924.7
(247.31)	H	1072.7	2801.1	. .	2811.0	2895.0	2968.9	3036.4	3099.7	3160.3	3219.1
	S	2.7689	6.0696	. .	6.1065	6.2654	6.3973	6.5126	6.6163	6.7117	6.6007
	V	1.249	51.061		51.308	56.215	60.556	64.547	66.302	71.894	75.372
3900	U	1075.3	2601.6		2605.0	2671.4	2729.3	2761.9	2831.0	2877.9	2923.5
(248.64)	H	1080.1	2600.8		2805.1	2890.6	2965.5	3033.6	3097.4	3158.3	3217.4
	S	2.7828	6.0789		6.0672	6.2470	6.3806	6.4970	6.6015	6.6974	6.7866
	V	1.252	49.749		. .	54.546	58.633	62.759	66.446	69.969	73.376
4000	U	1082.4	2601.3			2668.0	2726.7	2779.8	2629.3	2676.5	2922.2
(250.33)	H	1067.4	2600.3			2886.1	2962.0	3030.8	3095.1	3156.4	3215.7
	S	2.7965	6.0665		....	6.2268	6.3642	6.4617	6.5870	6.6634	6.7733

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	425 (698.15)	450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	525 (798.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
	TEMPERATURA: *t* °C (TEMPERATURA: *T* kelvins)										
	V	1.193	83199	130.44	135.61	140.73	145.82	150.88	155.91	165.92	175.86
2400	U	949.066	2600.7	2984.5	3027.1	3069.9	3112.9	3156.1	3199.6	3287.7	3377.2
(221.78)	H	951.929	2800.4	3297.5	3352.6	3407.7	3462.9	3518.2	3573.8	3685.9	3799.3
	S	2.5343	6.2690	7.1189	7.1964	7.2713	7.3439	7.4144	7.4830	7.6152	7.7414
	V	1.197	79.905	125.07	130.04	134.97	139.87	144.74	149.58	159.21	168.76
2500	U	958.969	2601.2	2983.4	3026.2	3069.0	3112.1	3155.4	3198.9	3287.1	3376.7
(223.94)	H	961.962	2800.9	3296.1	3351.3	3406.5	3461.7	3517.2	3572.9	3685.1	3798.6
	S	2.5543	6.2536	7.0986	7.1763	7.2513	7.3240	7.3946	7.4633	7.5956	7.7220
	V	1.201	76.856	120.11	124.91	129.66	134.38	139.07	143.74	153.01	162.21
2600	U	968.597	2601.5	2982.3	3025.2	3068.1	3111.2	3154.6	3198.2	3286.5	3376.1
(226.04)	H	971.720	2801.4	3294.6	3349.9	3405.3	3460.6	3516.2	3571.9	3684.3	3797.9
	S	2.5736	6.2387	7.0789	7.1568	7.2320	7.3048	7.3755	7.4443	7.5768	7.7033
	V	1.205	74.025	115.52	120.15	124.74	129.30	133.82	138.33	147.27	156.14
2700	U	977.968	2601.8	2981.2	3024.2	3067.2	3110.4	3153.8	3197.5	3285.8	3375.6
(228.07)	H	981.222	2801.7	3293.1	3348.6	3404.0	3459.5	3515.2	3571.0	3683.5	3797.1
	S	2.5924	6.2244	7.0600	7.1381	7.2134	7.2863	7.3571	7.4260	7.5587	7.6853
	V	1.209	71.389	111.25	115.74	120.17	124.68	128.95	133.30	141.94	150.50
2800	U	987.100	2602.1	2980.2	3023.2	3066.3	3109.8	3153.1	3196.8	3285.2	3375.0
(230.05)	H	990.485	2802.0	3291.7	3347.3	3402.8	3458.4	3514.1	3570.0	3682.6	3796.4
	S	2.6106	6.2104	7.0416	7.1199	7.1954	7.2685	7.3394	7.4084	7.5412	7.6879
	V	1.213	68.928	107.28	111.62	115.92	120.18	124.42	128.62	138.97	145.26
2900	U	996.008	2602.3	2979.1	3022.3	3065.5	3108.8	3152.3	3196.1	3284.6	3374.5
(231.97)	H	999.524	2802.2	3290.2	3346.0	3401.6	3457.3	3513.1	3569.1	3681.8	3795.7
	S	2.6283	6.1969	7.0239	7.1024	7.1780	7.2512	7.3222	7.3913	7.5243	7.6511
	V	1.216	66.626	103.58	107.79	111.95	116.08	120.18	124.26	132.34	140.36
3000	U	1004.7	2602.4	2978.0	3021.3	3064.6	3107.9	3151.5	3195.4	3284.0	3373.9
(233.84)	H	1008.4	2802.3	3288.7	3344.6	3400.4	3456.2	3512.1	3568.1	3681.0	3735.0
	S	2.6455	6.1837	7.0067	7.0854	7.1612	7.2345	7.3056	7.3748	7.5079	7.6349
	V	1.220	64.467	100.11	104.20	108.24	112.24	116.22	120.17	128.01	135.78
3100	U	1013.2	2602.5	2976.9	3020.3	3063.7	3107.1	3150.8	3194.7	3283.3	3373.4
(235.67)	H	1017.0	2802.3	3287.3	3343.3	3399.2	3455.1	3511.0	3567.2	3680.2	3794.3
	S	2.8823	6.1709	6.9900	7.0689	7.1448	7.2183	7.2895	7.3588	7.4920	7.8191

	V	1.224	62.439	96.859	100.83	104.76	108.65	112.51	116.34	123.95	131.46
3200	U	1021.5	2602.5	2975.9	3019.3	3062.8	3106.3	3150.0	3193.9	3282.7	3372.8
(237.45)	H	1025.4	2802.3	3285.8	3342.0	3398.0	3454.0	3510.0	3666.2	3679.3	3793.6
	S	2.6786	6.1585	6.9738	7.0528	7.1290	7.2026	7.2739	7.3433	7.4767	7.6039
	V	1.227	60.529	93.805	97.666	101.49	105.27	109.02	112.74	120.13	127.45
3300	U	1029.7	2602.5	2974.6	3016.3	3061.9	3105.5	3149.2	3193.2	3282.1	3372.3
(239.18)	H	1033.7	2802.3	3284.3	3340.6	3396.8	3452.8	3509.0	3565.3	3678.5	3792.9
	s	2.6945	6.1463	6.9580	7.0373	7.1136	7.1873	7.2580	7.3282	7.4618	7.5891
	V	1.231	50.728	90.930	94.692	98.408	102.09	105.74	109.36	116.54	123.65
3400	U	1037.6	2602.5	2973.7	3017.4	3061.0	3104.6	3148.4	3192.5	3281.5	3371.7
(240.88)	ti	1041.8	2802.1	3262.6	3339.3	3395.5	3451.7	3507.9	3564.3	3677.7	3792.1
	S	2.7101	6.1344	6.9426	7.0221	7.0986	7.1724	7.2440	7.3136	7.4473	7.5747
	V	1.235	57.025	88.220	91.886	95.505	99.088	102.64	106.17	113.15	120.07
3500	U	1045.4	2602.4	2972.6	3016.4	3060.1	3103.8	3147.7	3191.8	3260.8	3371.2
(242.54)	ti	1049.8	2802.0	3281.3	3338.0	3394.3	3450.6	3506.9	3563.4	3676.9	3791.4
	S	2.7253	6.1228	6.9277	7.0074	7.0840	7.1580	7.2297	7.2993	7.4332	7.5607
	V	1.238	55.415	85.660	89.236	92.764	96.255	99.716	103.15	109.96	116.69
3600	U	1053.1	2602.2	2971.5	3015.4	3059.2	3103.0	3146.9	3191.1	3280.2	3370.6
(244.16)	H	1057.6	2801.7	3279.8	3336.6	3393.1	3449.5	3505.9	3562.4	3676.1	3790.7
	S	2.7401	6.1115	6.9131	6.9930	7.0698	7.1439	7.2157	7.2854	7.4195	7.5471
	V	1.242	53.888	83.238	86.728	90.171	93.576	96.950	100.30	106.93	113.49
3700	U	1060.6	2602.1	2970.4	3014.4	3058.2	3102.1	3146.1	3190.4	3279.6	3370.1
(245.75)	H	1065.2	2801.4	3278.4	3335.3	3391.9	3448.4	3504.9	3561.5	3675.2	3790.0
	S	2.7547	6.1004	6.8989	6.9790	7.0559	7.1302	7.2021	7.2719	7.4061	7.5339
	V	1.245	52.438	80.944	84.353	87.714	91.038	94.330	97.596	104.06	110.46
3800	U	1068.0	26C1.9	2969.3	3013.4	3057.3	3101.3	3145.4	3189.6	3279.0	3369.5
(247.31)	H	1072.7	2801.1	3276.8	3333.9	3390.7	3447.2	3503.8	3560.5	3674.4	3789.3
	S	2.7689	6.0896	6.8849	6.9653	7.0424	7.1168	7.1888	7.2587	7.3931	7.5210
	V	1.249	51.061	78.767	82.099	85.383	88.629	91.844	95.033	101.35	107.59
3900	U	1075.3	2601.6	2968.2	3012.4	3056.4	3100.5	3144.6	3188.9	3278.3	3369.0
(248.84)	H	1080.1	2800.8	3275.3	3332.6	3389.4	3446.1	3502.8	3559.5	3673.6	3788.6
	S	2.7828	6.0789	6.8713	6.9519	7.0292	7.1037	7.1759	7.2459	7.3804	7.5084
	V	1.252	49.749	76.698	79.958 :	83.169	86.341	89.483	92.598	98.763	104.86
4000	U	1082.4	2601.3	2967.0	3011.4	3055.5	3099.6	3143.8	3188.2	3277.7	3368.4
(250.33)	ti	10874	28003	3273.8	3331 2	3388.2	3445.0	3501.7	3558.6	3672.8	3787.9
	s	2.7965	6.0685	6.8581	6.9388	7.0163	7.0909	7.1632	7.2333	7.3680	7.4961

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		liq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 260 (533.15)	275 (548.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)	425 (698.15)
	V	1.256	46.500	50.150	52.955	57.191	61.057	64.680	68.137	71.476	74.730
4100	U	1069.4	2601.0	2624.6	2664.5	2724.0	2777.7	2827.6	2875.0	2920.9	2965.9
(251.80)	H	1094.6	2799.9	2830.3	2881.6	2958.5	3028.0	3092.8	3154.4	3214.0	3272.3
	S	2.8099	6.0583	6.1157	6.2107	6.3480	6.4667	6.5727	6.6697	6.7600	6.8450
	V	1.259	47.307	48.654	51.438	55.625	59.435	62.998	66.392	69.667	72.856
4200	U	1096.3	2600.7	2620.4	2661.0	2721.4	2775.6	2825.8	2873.6	2919.7	2964.8
(253.24)	H	1101.6	2799.4	2824.8	2877.1	2955.0	3025.2	3090.4	3152.4	3212.3	3270.8
	S	2.8231	6.0482	6.0962	6.1929	6.3320	6.4519	6.5587	6.6563	6.7469	6.8323
	V	1.262	46.168	47.223	49.988	54.130	57.887	61.393	64.728	67.942	71.069
4300	U	1103.1	2600.3	2616.2	2657.5	2718.7	2773.4	2824.1	2872.1	2918.4	2963.7
(254.66)	H	1106.5	2798.9	2819.2	2872.4	2951.4	3022.3	3088.1	3150.4	3210.5	3269.3
	S	2.8360	6.0383	6.0768	6.1752	6.3162	6.4373	6.6450	6.6431	6.7341	6.8198
	V	1.266	45.079	45.853	48.601	52.702	56.409	59.861	63.139	66.295	69.363
4400	U	1109.8	2599.9	2611.8	2653.9	2716.0	2771.3	2822.3	2870.6	2917.1	2962.5
(256.05)	H	1115.4	2798.3	2813.6	2867.8	2947.8	3019.5	3085.7	3148.4	3208.8	3267.7
	S	2.8487	6.0286	6.0575	6.1577	6.3006	6.4230	6.5315	6.6301	6.7216	6.8076
	V	1.269	44.037	44.540	47.273	51.336	54.996	58.396	61.620	64.721	67.732
4500	U	1116.4	2599.5	2607.4	2650.3	2713.2	2769.1	2820.5	2869.1	2915.8	2961.4
(257.41)	H	1122.1	2797.7	2807.9	2863.0	2944.2	3016.6	3083.3	3146.4	3207.1	3266.2
	S	2.8612	6.0191	6.0382	6.1403	6.2852	6.4086	6.5182	6.6174	6.7093	6.7955
	V	1.272	43.038	43.278	46.000	50.027	53.643	56.994	60.167	63.215	66.172
4600	U	1122.9	2599.1	2602.9	2646.6	2710.4	2766.9	2818.7	2867.6	2914.5	2960.3
(258.75)	H	1128.8	2797.0	2802.0	2858.2	2940.5	3013.7	3080.9	3144.4	3205.3	3264.7
	S	2.8735	6.0097	6.0190	6.1230	6.2700	6.3949	6.5050	6.6049	6.6972	6.7838
	V	1.276	42.081		44.778	48.772	52.346	55.651	58.775	61.773	64.679
4700	U	129.3	2598.6		2642.9	2707.6	2764.7	2816.9	2866.1	2913.2	2959.1
(260.07)	H	1135.3	2796.4		2853.3	2936.8	3010.7	3078.5	3142.3	3203.6	3263.1
	S	2.8855	6.0004		6.1058	6.2549	6.3811	6.4921	6.5926	6.6653	6.7722
	V	1.279	41.161		43.604	47.569	51.103	54.364	57.441	60.390	63.247
4800	U	1135.6	2598.1		2639.1	2704.8	2762.5	2815.1	2864.6	2911.9	2958.0
(261.37)	H	1141.8	2795.7		2848.4	2933.1	3007.8	3076.1	3140.3	3201.8	3261.6
	S	2.8974	5.9913		6.0887	6.2399	6.3675	6.4794	6.5805	6.6736	6.7608

	V	1.282	40.278	.	42.475	46.412	49.909	53.128	58.161	59.064	61.874
4900	*U*	1141.9	2597.6	.	2635.2	2701.9	2760.2	2813.3	2863.0	2910.6	2956.9
(262.65)	*H*	1148.2	2794.9	.	2843.3	2929.3	3004.8	3073.6	3138.2	3200.0	3260.0
	S	2.9091	5.9823	.	6.0717	6.2252	6.3541	6.4669	6.5685	6.6621	6.7496
	V	1.266	39.429	....	41.388	45.301	48.762	51.941	54.932	57.791	60.555
5000	*U*	1146.0	2597.0	......	2631.3	2699.0	2758.0	2811.5	2861.5	2909.3	2955.7
(263.91)	*H*	1154.5	2794.2	......	2836.2	2925.5	3001.8	3071.2	3136.2	3198.3	3258.5
	S	2.9206	5.9735	......	6.0547	6.2105	6.3408	6.4545	6.5568	6.6508	6.7386
	V	1.289	38.611	....	40.340	44.231	47.660	50.801	53.750	56.567	59.288
5100	*U*	1154.1	2596.5	....	2627.3	2696.1	2755.7	2809.6	2860.0	2908.0	2954.5
(265.15)	*H*	1160.7	2793.4	....	2833.1	2921.7	2998.7	3068.7	3134.1	3196.5	3256.9
	S	2.9319	5.9648	....	6.0378	6.1960	6.3277	6.4423	6.5452	6.6396	6.7278
	V	1.292	37.824	.	39.330	43.201	46.599	49.703	52.614	55.390	58.070
5200	*U*	1160.1	2595.9	.	2623.3	2693.1	2753.4	2807.8	2858.4	2906.7	2953.4
(266.37)	*H*	1166.8	2792.6	.	2827.8	2917.8	2995.7	3066.2	3132.0	3194.7	3255.4
	s	2.9431	5.9561	.	6.0210	6.1815	6.3147	6.4302	6.5338	6.6287	6.7172
	V	1.296	37.066	....	38.354	42.209	45.577	48.647	51.520	54.257	56.897
5300	*U*	1166.1	2595.3	....	2619.2	2690.1	2751.0	2805.9	2856.9	2905.3	2952.2
(267.58)	H	1172.9	2791.7	....	2822.5	2913.8	2992.6	3063.7	3129.9	3192.9	3253.8
	S	2.9541	5.9476	....	6.0041	6.1672	6.3018	6.4183	6.5225	6.6179	6.7067
	V	1.299	36.334	.	37.411	41.251	44.591	47.628	50.466	53.166	55.768
5400	*U*	1171.9	2594.6	.	2615.0	2687.1	2746.7	2804.0	2855.3	2904.0	2951.1
(268.76)	*H*	1178.9	2790.8	.	2817.0	2909.6	2969.5	3061.2	3127.8	3191.1	3252.2
	s	2.9650	5.9392	. .	5.9873	6.1530	6.2891	6.4066	6.5114	6.6072	6.6963
	V	1.302	35.628	. .	36.499	40.327	43.641	46.647	49.450	52.115	54.679
5500	*U*	1177.7	2594.0	. .	2610.8	2684.0	2746.3	2802.1	2853.7	2902.7	2949.9
(269.93)	*H*	1184.9	2789.9	. .	2811.5	2905.8	2986.4	3058.7	3125.7	3189.3	3250.6
	S	2.9757	5.9309	.	5.9705	6.1388	6.2765	6.3949	6.5004	6.5967	6.6862
	V	1.306	34.946	.	35.617	39.434	42.724	45.700	48.470	51.100	53.630
5600	*U*	1183.5	2593.3	.	2606.5	2680.9	2744.0	2800.2	2852.1	2901.3	2948.7
(271.09)	*H*	1190.8	2789.0	. .	2805.9	2901.7	2983.2	3056.1	3123.6	3167.5	3249.0
	S	2.9863	5.9227	. .	5.9537	6.1248	6.2640	6.3834	6.4896	6.5863	6.6761
	V	1.309	34.268	.	34.761	36.571	41.838	44.785	47.525	50.121	52.617
5700	*U*	1189.1	2592.6	.	2602.1	2677.8	2741.6	2798.3	2850.5	2899.9	2947.5
(272.22)	*H*	1196.6	2788.0	.	2800.2	2897.6	2980.0	3053.5	3121.4	3185.6	3247.5
	S	2.9968	5.9146	.	5.9369	6.1108	8.2516	6.3720	6.4789	6.5761	8.6663

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap sat.	450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	525 (798.15)	550 (823.15)	575 (848.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
				TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins)							
4100 (251.60)	V	1.256	48.500	77.921	81.062	84.165	87.236	90.281	93.303	96.306	102.26
	U	10894	2601.0	3010.4	3054.6	3098.8	3143.0	3187.5	3232.1	3277.1	3367.9
	H	1094.6	2799.9	3329.9	3387.0	3443.9	3500.7	3557.6	3614.7	3671.9	3787.1
	S	2.8099	6.0583	6.9260	7.0037	7.0785	7.1508	7.2210	7.2893	7.3558	7.4842
4200 (253.24)	V	1.259	47.307	75.981	79.056	82.092	85.097	88.075	91.030	93.966	99.787
	U	1096.3	2600.7	3009.4	3053.7	3097.9	3142.3	3186.8	3231.5	3276.5	3367.3
	H	1101.6	2799.4	3328.5	3385.7	3442.7	3499.7	3556.7	3613.8	3671.1	3786.4
	S	2.8231	6.0482	6.9135	6.9913	7.0662	7.1387	7.2090	7.2774	7.3440	7.4724
4300 (254.66)	V	1.262	46.168	74.131	77.143	80.116	83.057	85.971	88.863	91.735	97.428
	U	1103.1	2600.3	3008.4	3052.8	3097.1	3141.5	3186.0	3230.8	3275.8	3366.8
	H	1108.5	2798.9	3327.1	3384.5	3441.6	3498.6	3555.7	3612.9	3670.3	3785.7
	S	2.8360	6.0383	6.9012	6.9792	7.0543	7.1269	7.1973	7.2658	7.3324	7.4610
4400 (256.05)	V	1266	45.079	72.365	75.317	76.229	81.110	83.963	86.794	89.605	95.177
	U	1109.8	2599.9	3007.4	3051.9	3096.3	3140.7	3185.3	3230.1	3275.2	3366.2
	ti	1115.4	2798.3	3325.8	3383.3	3440.5	3497.6	3554.7	3612.0	3669.5	3785.0
	S	28487	6.0286	6.8892	6.9674	7.0426	7.1153	7.1858	7.2544	7.3211	7.4498
4500 (257.41)	V	1.269	44.037	70.677	73.572	76.427	79.249	82.044	84.817	87.570	93.025
	U	1116.4	2599.5	3006.3	3050.9	3095.4	3139.9	3184.6	3229.5	3274.6	3365.7
	H	1122.1	2797.7	3324.4	33820	3439.3	3496.6	3553.8	3611.1	3668.6	3784.3
	S	2.8612	6.0191	6.8774	6.9558	7.0311	7.1040	7.1746	7.2432	7.3100	7.4388
4600 (258.75)	V	1.272	43.038	69.063	71 903	74.702	77.469	80.209	82.926	85.623	90.967
	U	1122.9	2599.1	3005.3	3050.0	3094.6	3139.2	3183.9	3228.8	3273.9	3365.1
	H	1128.8	2797.0	3323.0	3380.8	3438.2	3495.5	3552.8	3610.2	3667.8	3783.6
	S	2.8735	6.0097	6.8659	6.9444	7.0199	7.0928	7.1636	7.2323	7.2991	7.4281
4700 (260.07)	V	1.276	42.081	67.517	70.304	73.051	75.765	78.452	81.116	83.760	88.997
	U	129.3	2598.6	3004.3	3049.1	3093.7	3138.4	3183.1	3228.1	3273.3	3364.6
	H	1 135.3	2796.4	3321.6	3379.5	3437.1	3494.5	3551.9	3609.3	3667.0	3782.9
	S	2.8855	6.0004	6.8545	6.9332	7.0089	7.0819	7.1527	7.2215	7.2885	7.4176
4800 (261.37)	V	1.279	41.161	66.036	68.773	71.469	74.132	76.768	79.381	81.973	87.109
	U	135.6	2598.1	3003.3	3048.2	3092.9	3137.6	3182.4	3227.4	3272.7	3364.0
	H	1141.8	2795.7	3320.3	3378.3	3435.9	3493.4	3550.9	3608.5	3666.2	3782.1
	S	2.8974	5.9913	6.8434	6.9223	6.9981	7.0712	7.1422	7.2110	7.2781	7.4072

	V	1.282	40.278	64.615	67.303	69.951	72.565	75.152	77.716	80.260	85.298
4900	*U*	1141.9	2597.6	3002.3	3047.2	3092.0	3136.8	3181.7	3226.8	3272.0	3363.5
(262.65)	*H*	1148.2	2794.9	3318.9	3377.0	3434.8	3492.4	3549.9	3607.6	3665.3	3781.4
	S	2.9091	5.9823	6.8324	6.9115	6.9874	7.0607	7.1318	7.2007	7.2678	7.3971
	V	1.286	39.429	63.250	65.893	68.494	71.061	73.602	76.119	78.616	83.559
5000	*U*	1148.0	2597.0	3001.2	3046.3	3091.2	3136.0	3181.0	3226.1	3271.4	3362.9
(263.91)	*H*	1154.5	2794.2	3317.5	3375.6	3433.7	3491.3	3549.0	3606.7	3664.5	3780.7
	S	2.9206	5.9735	6.8217	6.9009	6.9770	7.0504	7.1215	7.1906	7.2578	7.3872
	V	1.289	38.611	61.940	64.537	67.094	69.616	72.112	74.584	77.035	81.888
5100	*U*	1154.1	2596.5	3000.2	3045.4	3090.3	3135.3	3180.2	3225.4	3270.8	3362.4
(265.15)	*H*	1160.7	2793.4	3316.1	3374.5	3432.5	3490.3	3548.0	3605.8	3663.7	3780.0
	S	2.9319	5.9648	6.8111	6.8905	6.9668	7.0403	7.1115	7.1807	7.2479	7.3775
	V	1.292	37.824	60.679	63.234	65.747	68.227	70.679	73.108	75.516	80.282
5200	*U*	1160.1	2595.9	2999.2	3044.5	3089.5	3134.5	3179.5	3224.7	3270.2	3361.8
(266.37)	*H*	1166.8	2792.6	3314.7	3373.3	3431.4	3489.3	3547.1	3604.9	3662.8	3779.3
	S	2.9431	5.9561	6.8007	8.8803	6.9567	7.0304	7.1017	7.1709	7.2382	7.3679
	V	1.296	37.066	59.466	61.980	64.452	68.890	69.300	71.687	74.054	78.736
5300	*U*	1166.1	2595.3	2998.2	3043.5	3088.6	3133.7	3178.8	3224.1	3269.5	3361.3
(267.58)	*H*	1172.9	2791.7	3313.3	3372.0	3430.2	3488.2	3546.1	3604.0	3662.0	3778.6
	S	2.9541	5.9476	6.7905	6.8703	6.9468	7.0206	7.0920	7.1613	7.2287	7.3585
	V	1.299	36.334	58.297	60.772	63.204	65.603	67.973	70.320	72.646	77.248
5400	*U*	1171.9	2594.6	2997.1	3042.6	3087.8	3132.9	3178.1	3223.4	3268.9	3360.7
(268.76)	*H*	1178.9	2790.8	3311.9	3370.8	34291	3487.2	3545.1	3603.1	3661.2	3777.8
	S	2.9650	5.9392	6.7804	6.8604	6.9371	7.0110	7.0825	7.1519	7.2194	7.3493
	V	1.302	35.628	57.171	59.608	62.002	64.362	86.694	69.002	71.289	75.814
5500	*U*	1177.7	2594.0	2996.1	3041.7	3086.9	3132.1	3177.3	3222.7	3268.3	3360.2
(269.93)	*H*	1184.9	2789.9	3310.5	3369.5	3427.9	3486.1	3544.2	3602.2	3660.4	3777.1
	S	2.9757	5.9309	6.7705	6.8507	6.9275	7.0015	7.0731	7.1426	7.2102	7.3402
	V	1.306	34.946	56.085	58.486	60.843	63.165	65.460	67.731	69.981	74.431
5600	*U*	1183.5	2593.3	2995.0	3040.7	3086.1	3131.3	3176.6	3222.0	3267.6	3359.6
(271.09)	*H*	1190.8	2789.0	3309.1	3368.2	3426.8	3485.1	3543.2	3601.3	3659.5	3776.4
	S	2.9863	5.9227	6.7607	6.6411	6.9161	6.9922	7.0639	7.1335	7.2011	7.3313
	v	1.309	34.288	55.038	57.403	59.724	62.011	64.270	66.504	68.719	73.096
5700	*U*	1189.1	2592.6	2994.0	3039.8	3085.2	3130.5	3175.9	3221.3	3267.0	3359.1
(272.22)	*H*	1196.6	2788.0	3307.7	3367.0	3425.6	3484.0	3542.2	3600.4	3658.7	3775.7
	S	2.9968	5.9146	6.7511	6.8316	6.9088	8.9831	7.0549	7.1245	7.1923	7.3226

Tabla E2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat	vap. sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 280 (553.15)	290 (563.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)	425 (698.15)
5800 (273.35)	V	1.312	33.651	34.756	36.301	37.736	40.982	43.902	46.611	49.176	51.638
	U	1194.7	2591.9	2614.4	2645.7	2874.6	2739.1	2796.3	2848.9	2898.6	2948.4
	H	1202.3	2787.0	2816.0	2856.3	2893.5	2976.8	3051.0	3119.3	3183.8	3245.9
	S	3.0071	5.9066	5.9592	6.0314	6.0969	6.2393	6.3608	6.4683	6.5660	8.8565
5900 (274.46)	V	1.315	33.034	33.953	35.497	36.928	40.154	43.046	45.728	48.262	50.893
	U	1200.3	2591.1	2610.2	2642.1	2671.4	2736.7	2794.4	2847.3	2897.2	2945.2
	H	1208.0	2786.0	2810.5	2851.5	2889.3	2973.6	3048.4	3117.1	3182.0	3244.3
	S	3.0172	5.8986	5.9431	6.0166	6.0830	6.2272	6.3496	6.4578	6.5560	6.6469
6000 (275.55)	V	1.319	32.438	33.173	34.718	36.145	39.353	42.222	44.874	47.379	49.779
	U	1205.8	2590.4	2605.9	2638.4	2668.1	2734.2	2792.4	2845.7	2895.8	2944.0
	H	1213.7	2785.0	2804.9	2846.7	2885.0	2970.4	3045.8	3115.0	3180.1	3242.6
	S	3.0273	5.8908	5.9270	6.0017	6.0692	6.2151	6.3386	6.4475	6.5462	8.6374
6100 (276.63)	V	1.322	31.860	32.415	33.962	35.386	38.577	41.422	44.048	46.524	48.895
	U	1211.2	2589.6	2601.5	2634.6	2664.8	2731.7	2790.4	2844.1	2894.5	2942.8
	H	1219.3	2783.9	2799.3	2841.8	2880.7	2967.1	3043.1	3112.8	3178.3	3241.0
	S	3.0372	5.8830	5.9108	5.9869	6.0555	6.2031	6.3277	6.4373	6.5364	6.6280
6200 (277.70)	V	1.325	31.300	31.679	33.227	34.650	37.825	40.848	43.248	45.697	48.039
	U	1216.6	2588.8	2597.1	2630.8	2661.5	2729.2	2788.5	2842.4	2893.1	2941.6
	H	1224.8	2782.9	2793.5	2836.8	2876.3	2963.8	3040.5	3110.6	3176.4	3239.4
	S	3.0471	5.8753	5.8946	5.9721	6.0418	6.1911	6.3168	6.4272	8.5268	6.6188
6300 (278.75)	V	1.328	30.757	30.962	32.514	33.935	37.097	39.898	42.473	44.895	47.210
	U	1221.9	2588.0	2592.6	2626.9	2658.1	2726.7	2786.5	2840.8	2891.7	2940.4
	H	1230.3	2781.8	2787.6	2831.7	2871.9	2960.4	3037.8	3108.4	3174.5	3237.8
	S	3.0568	5.8677	5.8783	5.9573	8.0281	6.1793	6.3061	6.4172	6.5173	6.6096
6400 (279.79)	V	1.332	30.230	30.265	31.821	33.241	36.390	39.170	41.722	44.119	46.407
	U	1227.2	2587.2	2587.9	2623.0	2654.7	2724.2	2784.4	2839.1	2890.3	2939.2
	H	1235.7	2780.6	2781.6	2826.6	2867.5	2957.1	3035.1	3106.2	3172.7	3236.2
	S	3.0664	5.8601	5.8619	5.9425	6.0144	6.1675	6.2955	6.4072	6.5079	6.6006
6500 (280.82)	V	1.335	29.719	....	31.146	32.567	35.704	38.465	40.994	43.366	45.629
	U	1232.5	2586.3	....	2619.0	2651.2	2721.6	2782.4	2837.5	2888.9	2938.0
	H	1241.1	2779.5	....	2821.4	2862.9	2953.7	3032.4	3103.9	3170.8	3234.5
	S	3.0759	5.8527	. . . .	5.9277	6.0008	8.1558	6.2849	6.3974	6.4986	6.5917

6600	*V*	1.338	29.223	30.490	31.911	35.038	37.781	40.287	42.638	44.874
(281.84)	*U*	1237.6	2685.5	2614.9	2647.7	2719.0	2780.4	2835.8	2687.5	2938.7
	H	1246.5	2778.3	2816.1	2858.4	2950.2	3029.7	3101.7	3168.9	3232.9
	s	3.0853	5.8452	5.9129	5.9872	6.1442	6.2744	6.3877	6.4894	6.5828
6700	*V*	1.342	28.741	29.850	31.273	34.391	37.116	39.601	41.927	44.141
(262.84)	*U*	1242.8	2584.6	2610.8	2644.2	2718.4	2778.3	2834.1	2886.1	2935.5
	H	1251.8	2777.1	2810.8	2853.7	2946.8	3027.0	3099.5	3167.0	3231.3
	S	3.0946	5.8379	5.8980	5.9738	6.1326	6.2640	6.3781	6.4803	6.5741
6800	*V*	1.345	28.272	29.226	30.652	33.762	36.470	38.935	41.239	43.430
(283.84)	*U*	1247.9	2583.7	2606.6	2640.6	2713.7	2776.2	2832.4	2864.7	2934.3
	H	1257.0	2775.9	2805.3	2849.0	2943.3	3024.2	3097.2	3165.1	3229.6
	S	3.1038	5.8306	5.8830	5.9599	6.1211	6.2537	6.3686	6.4713	6.5665
7000	*V*	1.351	27.373	28.024	29.457	32.556	35.233	37.660	39.922	42.068
(285.79)	*U*	1258.0	2581.8	2597.9	2633.2	2708.4	2772.1	2829.0	2881.8	2931.8
	H	1267.4	2773.5	2794.1	2839.4	2936.3	3018.7	3092.7	3161.2	3228.3
	S	3.1219	5.8162	5.8530	5.9327	6.0982	6.2333	6.3497	6.4536	65485
7200	*V*	1.358	26.522	26.878	28.321	31.413	34.063	36.464	38.676	40.781
(287.70)	*U*	1267.9	2579.9	2589.0	2625.6	2702.9	2767.8	2825.6	2878.9	2929.4
	H	1277.6	2770.9	2782.5	2829.5	2929.1	3013.1	3088.1	3157.4	3223.0
	S	3.1397	5.8020	5.8226	5.9054	6.0755	6.2132	6.3312	6.4382	6.5319
7400	*V*	1.364	25.715	25.781	27.238	30.328	32.954	35.312	37.497	39.564
(289.57)	*U*	1277.6	2578.0	2579.7	2617.8	2697.3	2763.5	2822.1	2876.0	2928.9
	H	1287.7	2766.3	2770.5	2819.3	2921.8	3007.4	3083.4	3153.5	3219.6
	S	3.1571	5.7880	5.7919	5.8779	8.0530	6.1933	6.3130	6.4190	6.5156
7600	*V*	1.371	24.949		26.204	29.297	31.901	34.229	36.380	38.409
(291.41)	*U*	1287.2	2575.9		2609.7	2691.7	2759.2	2818.6	2873.1	2924.3
	H	1297.6	2765.5		2808.8	2914.3	3001.6	3078.7	3149.6	3216.3
	S	3.1742	5.7742	....	5.8503	6.0306	6.1737	6.2950	6.4022	6.4996
7800	*V*	1.378	24.220	....	25.214	28.315	30.900	33.200	35.319	37.314
(293.21)	*U*	1296.7	2573.8	....	2601.3	2685.9	2764.8	2815.1	2870.1	2921.8
	H	1307.4	2762.8	....	2798.0	2906.7	2995.8	3074.0	3145.6	3212.9
	S	3.1911	5.7605	....	5.8224	8.0082	6.1542	6.2773	6.3857	6.4639
8000	*V*	1.384	23.525	....	24.264	27.378	29.948	32.222	34.310	36.273
(294.97)	*U*	1306.0	2571.7	....	2592.7	2679.9	2750.3	2811.5	2867.1	2919.3
	H	1317.1	2759.9	....	2786.8	2899.0	2989.9	3069.2	3141.6	3209.5
	S	3.2076	5.7471	....	5.7942	5.9860	6.1349	6.2599	6.3694	6.4684

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	525 (798.15)	550 (823.15)	575 (848.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
	V	1.312	33.851	54.026	56.357	58.644	60.896	63.120	65.320	67.500	71.807
5800	U	1194.7	2591.9	2992.9	3038.8	3084.4	3129.8	3175.2	3220.7	3266.4	3358.5
(273.35)	H	1202.3	2767.0	3306.3	3365.7	3424.5	3483.0	3541.2	3599.5	3657.9	3775.0
	S	3.0071	5.9066	6.7416	6.8223	6.6996	6.9740	7.0460	7.1157	7.1835	7.3139
	V	1.315	33.034	53.048	55.346	57.600	59.619	62.010	64.176	66.322	70.563
5900	U	1200.3	2591.1	2991.9	3037.9	3083.5	3129.0	3174.4	3220.0	3265.7	3357.9
(274.46)	H		2786.0	3304.9	3364.4	3423.3	3481.9	3640.3	3598.8	3657.0	3774.3
	S	1208.0 3.0172	5.8986	6.7322	6.8132	6.8906	6.9652	7.0372	7.1070	7.1749	7.3054
	V	1.319	32.438	52.103	54.369	58.592	56.778	60.937	63.071	65.184	69.359
6000	U	1205.8	2590.4	2990.8	3036.9	3082.8	3128.2	3173.7	3219.3	3265.1	3357.4
(275.55)	H	1213.7	2785.0	3303.5	3363.2	3422.2	3460.8	3539.3	3597.7	3656.2	3773.5
	S	3.0273	5.6908	6.7230	6.8041	8.8816	8.9564	7.0285	7.0985	7.1664	7.2971
	V	1.322	31.860	51.189	53.424	55.816	57.771	59.898	62.001	64.083	68.196
6100	U	1211.2	2589.6	2989.8	3036.0	3081.8	3127.4	3173.0	3218.6	3264.5	3356.8
(278.83)	H	1219.3	2763.9	3302.0	3361.9	3421.0	3479.8	3538.3	3596.8	3655.4	3772.8
	s	3.0372	5.8830	6.7139	6.7952	8.8730	6.9478	7.0200	7.0900	7.1581	7.2889
	V	1.325	31.300	50.304	52.510	54.671	56.797	58.894	60.966	63.018	87.069
6200	U	1216.6	2588.8	2988.7	3035.0	3080.9	3126.6	3172.2	3218.0	3263.8	3356.3
(277.70)	H	1224.8	2782.9	3300.6	3360.6	3419.9	3478.7	3537.4	3595.9	3654.5	3772.1
	S	3.0471	5.8753	6.7049	6.7864	6.8644	6.9393	7.0116	7.0817	7.1498	7.2808
	V	1.328	30.757	49.447	51.624	53.757	55.853	57.921	59.964	61.986	65.979
6300	U	1221.9	2588.0	2987.7	3034.1	3080.1	3125.8	3171.5	3217.3	3263.2	3355.7
(278.75)	H	1230.3	2781.8	3299.2	3359.3	3416.7	3477.7	3536.4	3595.0	3653.7	3771.4
	s	3.0568	5.8677	6.6960	6.77-78	6.8559	6.9309	7.0034	7.0735	7.1417	7.2728
	V	1.332	30.230	48.617	50.767	52.871	54.939	56.978	58.993	60.987	64.922
6400	U	1227.2	2587.2	2986.6	3033.1	3079.2	3125.0	3170.8	3216.6	3262.6	3355.2
(279.79)	H	1235.7	2780.6	3297.7	3368.0	3417.6	3476.6	3535.4	3594.1	3652.9	3770.7
	S V	3.0664	5.8601	6.8872	6.7692	6.8475	6.9226	6.9952	7.0655	7.1337	7.2649
	U	1232.5 1.335	29.719	47.812	49.935	52.012	54.053	56.065	58.052	60.018	63.898
6500			2586.3	2985.5	3032.2	3078.3	3124.2	3170.0	3215.9	3261.9	3364.6
(280.82)	H	1241.1	2779.5	3296.3	3356.8	3416.4	3475.6	3534.4	3593.2	3652.1	3770.0
	S	3.0759	5.8527	6.6786	6.7608	6.8392	8.9145	6.9871	7.0575	7.1258	7.2572

	V	1.338	29.223	47.031	49.129	51.180	53.194	55.179	57.139	59.079	62.905
6600	*U*	1237.6	2585.5	2984.5	3031.2	3077.4	3123.4	3169.3	3215.2	3261.3	3354.1
(281.84)	*H*	1246.5	2778.3	3294.9	3355.5	3415.2	3474.5	3533.5	3592.3	3651.2	3769.2
	s	3.0853	5.8452	6.6700	6.7524	6.8310	6.9064	6.9792	7.0497	7.1181	7.2495
	V	1.342	28.741	46.274	48.346	50.372	52.361	54.320	56.254	58.168	61.942
8700	*U*	1242.8	2584.6	2983.4	3030.3	3078.6	3122.6	3168.6	3214.5	3260.7	3353.5
(282.84)	*H*	1251.8	2777.1	3293.4	3354.2	3414.1	3473.4	3532.5	3591.4	3650.4	3768.5
	S	3.0946	5.8379	6.6816	6.7442	6.8229	6.8985	6.9714	7.0419	7.1104	7.2420
	V	1.345	28.272	45.539	47.587	49.588	51.552	53.486	55.395	57.283	61.007
6800	*U*	1247.9	2583.7	2982.3	3029.3	3075.7	3121.8	3167.8	3213.9	3260.0	3353.0
(283.84)	*H*	1257.0	2775.9	3292.0	3352.9	3412.9	3472.4	3531.5	3590.5	3649.6	3767.8
	S	3.1038	5.8306	6.6532	6.7361	6.8150	6.8907	8.9636	7.0343	7.1028	7.2345
	V	1.351	27.373	44.131	46.133	48.086	50.003	51.889	53.750	55.590	59.217
7000	*U*	1258.0	2581.8	2980.1	3027.4	3074.0	3120.2	3166.3	3212.5	3258.8	3351.9
(285.79)	*H*	1267.4	2773.5	3289.1	3350.3	3410.6	3470.2	3529.6	3588.7	3647.9	3766.4
	S	3.1219	5.8162	6.8368	6.7201	6.7993	6.8753	8.9485	7.0193	7.0880	7.2200
	V	1.358	26.522	42.802	44.759	48.668	48.540	50.381	52.197	53.991	57.527
7200	*U*	1267.9	2579.9	2978.0	3025.4	3072.2	3118.6	3184.9	3211.1	3257.5	3350.7
(287.70)	*H*	1277.6	2770.9	3286.1	3347.7	3408.2	3468.1	3527.6	3586.9	3646.2	3764.9
	S	3.1397	5.8020	6.6208	6.7044	6.7840	6.8602	6.9337	7.0047	7.0735	7.2058
	V	1.364	25.715	41.544	43.460	45.327	47.156	48.954	50.727	52.478	55.928
7400	*U*	1277.6	2578.0	2975.8	3023.5	3070.4	3117.0	3163.4	3209.8	3256.2	3349.6
(289.57)	*H*	1287.7	2768.3	3283.2	3345.1	3405.9	3466.0	3525.7	3585.1	3644.5	3763.5
	S	3.1571	5.7880	6.6050	6.6892	6.7691	6.8456	6.9192	6.9904	7.0594	7.1919
	V	1.371	24.949	40.351	42.228	44.056	45.845	47.603	49.335	51.045	54.413
7600	*U*	1287.2	2575.9	2973.6	3021.5	3068.7	3115.4	3181.9	3208.4	3254.9	3348.5
(291.41)	*H*	1297.6	2765.5	3280.3	3342.5	3403.5	3463.8	3523.7	3583.3	3842.9	3762.1
	S	3.1742	5.7742	6.5896	6.6742	6.7545	6.8312	6.9051	6.9765	7.0457	7.1784
	V	1.378	24.220	39.220	41.060	42.850	44.601	46.320	48.014	49.686	52.976
7800	*U*	1296.7	2573.8	2971.4	3019.6	3066.9	3113.8	3160.4	32C7.0	3253.7	3347.4
(293.21)	*H*	1307.4	2762.8	3277.3	3339.8	3401.1	3461.7	3521.7	3581.5	3641.2	3760.6
	S	3.1911	5.7605	6.5745	6.8596	6.7402	6.8172	6.8913	6.9629	7.0322	7.1652
	V	1.384	23.525	38.145	39.950	41.704	43.419	45.102	46.759	48.394	51.611
8000	*U*	1306.0	2571.7	2969.2	3017.6	3065.1	3112.2	3158.9	3205.6	3252.4	3346.3
(294.97)	*H*	1317.1	2759.9	3274.3	3337.2	3398.8	3459.5	3519.7	3579.7	3639.5	3759.2
	S	3.2076	5.7471	6.5597	6.6452	6.7262	6.8035	6.8778	6.9496	7.0191	7.1523

Tabla F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 300 (573.15)	320 (593.15)	340 (613.15)	360 (833.15)	380 (653.15)	400 (673.15)	425 (696.15)	450 (723.15)
8200	V	1.391	22.863	23.350	25.916	28.064	29.968	31.715	33.350	35.282	37.121
(296.70)	U	1315.2	2569.5	2583.7	2657.7	2718.5	2771.5	2819.5	2864.1	2916.7	2966.9
	H	1326.6	2757.0	2775.2	2870.2	2948.6	3017.2	3079.5	3137.6	3206.0	3271.3
	S	3.2239	5.7338	5.7656	5.9288	6.0588	6.1689	6.2659	6.3534	6.4532	6.5452
8400	V	1.398	22.231	22.469	25.058	27.203	29.094	30.821	32.435	34.337	36.147
(298.39)	U	1324.3	2567.2	2574.4	2651.1	2713.4	2767.3	2616.0	2861.1	2914.1	2964.7
	H	1336.1	2754.0	2763.1	2861.6	2941.9	3011.7	3074.8	3133.5	3202.6	3268.3
	S	3.2399	5.7207	5.7366	5.9056	6.0368	6.1509	6.2491	6.3376	6.4383	6.5309
8600	V	1.404	21.627	....	24.236	26.380	28.258	29.968	31.561	33.437	35.217
(300.06)	U	1333.3	2564.9	....	2644.3	2708.1	2763.1	2812.4	2858.0	2911.5	2962.4
	H	1345.4	2750.9	....	2852.7	2935.0	3006.1	3070.1	3129.4	3199.1	3265.3
	s	3.2557	5.7076	....	5.8823	6.0189	6.1330	6.2328	6.3220	6.4236	6.5168
8800	V	1.411	21.049	....	23.446	25.592	27.459	29.153	30.727	32.576	34.329
(301.70)	U	1342.2	2562.6	....	2637.3	2702.8	2758.8	2808.8	2854.9	2908.9	2960.1
	H	1354.6	2747.8	....	2843.6	2928.0	3000.4	3065.3	3125.3	3195.6	3262.2
	s	3.2713	5.6948	....	5.8590	5.9990	6.1152	6.2162	6.3067	6.4092	6.5030
9000	V	1.418	20.495	....	22.685	24.636	26.694	28.372	29.929	31.754	33.480
(303.31)	U	1351.0	2560.1	....	2630.1	2697.4	2754.4	2805.2	2851.8	2906.3	2957.8
	H	1363.7	2744.6	....	2834.3	2920.9	2994.7	3060.5	3121.2	3192.0	3259.2
	S	3.2867	5.6820	....	5.8355	5.9792	6.0976	6.2000	8.2915	6.3949	6.4894
9200	V	1.425	19.964	....	21.952	24.110	25.961	27.625	29.165	30.966	32.668
(304.89)	U	1359.7	2557.7	....	2622.7	2691.9	2750.0	2801.5	2848.7	2903.6	2955.5
	H	1372.8	2741.3	....	2824.7	2913.7	2988.9	3055.7	3117.0	3186.5	3256.1
	S	3.3018	5.6694	....	5.8118	5.9594	6.0801	6.1840	6.2765	6.3808	6.4760
9400	V	1.432	19.455	....	21.245	23.412	25.257	26.909	28.433	30.212	31.891
(306.44)	U	1368.2	2555.2	....	2615.1	2686.3	2745.6	2797.8	2845.5	2900.9	2953.2
	H	1381.7	2738.0	....	2814.8	2906.3	2983.0	3050.7	3112.8	3184.9	3253.0
	S	3.3188	5.6568	....	5.7879	5.9397	6.0627	6.1681	8.2617	6.3669	6.4628
9600	V	1.439	18.965	....	20.561	22.740	24.581	26.221	27.731	29.489	31.145
(307.97)	U	1376.7	2552.6	....	2607.3	2680.5	2741.0	2794.1	2842.3	2898.2	2950.9
	H	1390.6	2734.7	....	2804.7	2898.8	2977.0	3045.8	3108.5	3181.3	3249.9
	S	3.3315	5.6444	....	5.7637	5.9199	6.0454	6.1524	6.2470	6.3532	6.4498

	V	1.446	18.494	.		19.899	22.093	23.931	25.561	27.056	28.795	30.429
9800	*U*	1385.2	2550.0	.		2599.2	2674.7	2736.4	2790.3	2839.1	2895.5	2948.6
(309.48)	*H*	1399.3	2731.2	.	.	2794.3	2891.2	2971.0	3040.8	3104.2	3177.7	3246.8
	S	3.3461	5.6321	.	.	5.7393	5.9001	6.0282	6.1368	6.2325	6.3397	6.4369
	V	1.453	18.041	.	. .	19.256	21.468	23.305	24.926	26.406	28.128	29.742
10000	*U*	1393.5	2547.3	.	. .	2590.9	2666.7	2731.8	2786.4	2835.8	2892.8	2946.2
(310.96)	*H*	1408.0	2727.7	.	. . . .	2783.5	2863.4	2964.8	3035.7	3099.9	3174.1	3243.6
	s	3.3605	5.6198	.	. .	5.7145	5.8803	6.0110	6.1213	6.2182	6.3264	6.4243
	V	1.460	17.605	.	. .	18.632	20.865	22.702	24.315	25.785	27.487	29.081
10200	*U*	1401.8	2544.6	.	. .	2582.3	2662.6	2727.0	2782.6	2832.6	2890.0	2943.9
(312.42)	*H*	1416.7	2724.2	.	. .	2772.3	2875.4	2958.6	3030.6	3095.6	3170.4	3240.5
	S	3.3748	5.6076	.	. .	5.6894	5.8604	5.9940	6.1059	6.2040	6.3131	6.4118
	V	1.467	17.184	.	. .	18.024	20.282	22.121	23.726	25.185	26.870	28.446
10400	*U*	1410.0	2541.8	.	. . . .	2573.4	2656.3	2722.2	2778.7	2829.3	2887.3	2941.5
(313.86)	*H*	1425.2	2720.6	. . .	. .	2760.8	2867.2	2952.3	3025.4	3091.2	3166.7	3237.3
	S	3.3889	5.5955	. . .	. .	5.6638	5.8404	5.9769	6.0907	6.1899	6.3001	6.3994
	V	1.474	16.776	.	. . . .	17.432	19.717	21.560	23.159	24.807	26.276	27.834
10600	*U*	1418.1	2539.0	.	. .	2564.1	2649.9	2717.4	2774.7	2825.9	2884.5	2939.1
(315.27)	*H*	1433.7	2716.9	.	. .	2748.9	2858.9	2945.9	3020.2	3086.8	3163.0	3234.1
	S	3.4029	5.5835	.	. .	5.6376	5.8203	5.9599	6.0755	6.1759	6.2872	6.3872
	V	1.481	16.385	.	. . . .	16.852	19.170	21.018	22.612	24.050	25.703	27.245
10800	*U*	1426.2	2536.2	.	. . . .	2554.5	2643.4	2712.4	2770.7	2822.6	2881.7	2936.7
(316.67)	*H*	1442.2	2713.1	.	. . . .	2736.5	2850.4	2939.4	3014.9	3082.3	3159.3	3230.9
	S	3.4167	5.5715	.	. . .	5.6109	5.6000	5.9429	6.0604	6.1621	6.2744	6.3752
	V	1.489	16.006	.	. .	16.285	18.639	20.494	22.083	23.512	25.151	26.676
11000	*U*	1434.2	2533.2	.	. .	2544.4	2636.7	2707.4	2766.7	2819.2	2878.9	2934.3
(318.05)	*H*	1450.6	2709.3	.	. .	2723.5	2841.7	2932.8	3009.6	3077.8	3155.5	3227.7
	S	3.4304	5.5595	.	. .	5.5635	5.7797	5.9259	6.0464	6.1483	6.2617	8.3633
	V	1.496	15.639	. . .	. . . .	15.726	18.124	19.987	21.573	22.993	24.619	26.128
11200	*U*	1442.1	2530.3	. . .	. .	2533.6	2629.8	2702.2	2762.6	2815.8	2876.0	2931.8
(319.40)	*H*	1458.9	2705.4	.	. .	2710.0	2832.8	2926.1	3004.2	3073.3	3151.7	3224.5
	S	3.4440	5.5476	.	. .	5.5553	5.7591	5.9090	6.0305	6.1347	6.2491	8.3515
	V	1.504	15.284	.	.	. . . . . .	17.622	19.495	21.079	22.492	24.104	25.599
11400	*U*	1450.0	2527.2	.	.	. . . . . .	2622.7	2697.0	2758.4	2812.3	2873.1	2929.4
(320.74)	*H*	1467.2	2701.5		.	. . . . . .	2823.6	2919.3	2998.7	3068.7	3147.9	3221.2
	S	3.4575	5.5357		. . .	. . .	5.7383	5.8920	6.0156	6.1211	6.2367	6.3399

Tabla E2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (Continuación)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat	vap sat.	TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvins) 475 (746.15)	500 (773.15)	525 (796.15)	550 (623.15)	575 (846.15)	600 (673.15)	625 (696.15)	650 (923.15)
	V	1.391	22.863	36.693	40.614	42.295	43.943	45.566	47.166	46.747	50.313
8200	U	1315.2	2569.5	3015.6	3063.3	3110.5	3157.4	3204.3	3251.1	3296.1	3345.2
(296.70)	H	1326.6	2757.0	3334.5	3396.4	3457.3	3517.8	3577.9	3637.9	3697.6	3757.7
	S	3.2239	5.7338	6.6311	6.7124	6.7900	6.6646	6.9365	7.0062	7.0739	7.1397
	V	1.396	22.231	37.667	39.576	41.224	42.839	44.429	45.996	47.544	49.076
6400	U	1324.3	2567.2	3013.6	3061.6	3106.9	3155.9	3202.9	3249.8	3296.9	3344.1
(296.39)	H	1336.1	2754.0	3331.9	3394.0	3455.2	3515.6	3576.1	3636.2	3696.2	3756.3
	S	3.2399	5.7207	6.6173	6.6990	6.7769	6.6516	6.9236	6.9936	7.0614	7.1274
	V	1.404	21.627	36.926	38.566	40.202	41.767	43.345	44.680	46.397	47.697
6600	U	1333.3	2564.9	3011.6	3059.6	3107.3	3154.4	3201.5	3246.5	3295.7	3342.9
(300.06)	H	1345.4	2750.9	3329.2	3391.6	3453.0	3513.6	3574.3	3634.5	3694.7	3754.9
	S	3.2557	5.7076	6.6037	6.6656	6.7639	6.6390	6.9113	6.9613	7.0492	7.1153
	V	1.411	21.049	36.011	37.640	39.228	40.762	42.310	43.615	45.301	46.771
6800	U	1342.2	2562.6	3009.6	3056.0	3105.6	3152.9	3200.1	3247.2	3294.5	3341.8
(301.70)	H	1354.6	2747.8	3326.5	3369.2	3450.8	3511.8	3572.4	3632.8	3693.1	3753.4
	S	3.2713	5.6946	6.5904	6.6726	6.7513	6.6265	6.6990	6.9692	7.0373	7.1035
	V	1.416	20.495	35.136	36.737	36.296	39.622	41.321	42.796	44.255	45.695
9000	U	1351.0	2560.1	3007.6	3056.1	3104.0	3151.4	3196.7	3246.0	3293.3	3340.7
(303.31)	H	1363.7	2744.6	3323.6	3386.6	3448.7	3509.8	3570.8	3631.1	3691.6	3752.0
	S	3.2667	5.6820	6.5773	6.6600	6.7386	6.8143	6.6670	6.9574	7.0256	7.0919
	V	1.425	19.964	34.296	35.672	37.405	36.904	40.375	41.624	43.254	44.667
9200	U	1359.7	2557.7	3005.6	3054.3	3102.3	3149.9	3197.3	3244.7	3292.1	3339.6
(304.69)	H	1372.8	2741.3	3321.1	3384.4	3446.5	3507.8	3566.6	3629.5	3690.0	3750.5
	S	3.3016	5.6694	6.5644	6.6475	6.7266	6.6023	6.6752	6.9457	7.0141	7.0606
	V	1.432	19.455	33.495	35.045	36.552	38.024	39.470	40.692	42.295	43.662
9400	U	1366.2	2555.2	3003.5	3052.5	3100.7	3146.4	3195.9	3243.4	3290.9	3338.5
(306.44)	H	1361.7	2738.0	3316.4	3361.9	3444.3	3505.9	3566.9	3627.6	3688.4	3749.1
	S	3.3166	5.6568	6.5517	6.6352	6.7146	6.7906	6.6637	6.9343	7.0029	7.0695
	V	1.439	16.965	32.726	34.252	35.734	37.162	36.602	39.999	41.377	42.736
9600	U	1376.7	2552.6	3001.5	3050.7	3099.0	3146.9	3194.5	3242.1	3269.7	3337.4
(307.97)	H	1390.6	2734.7	3315.6	3379.5	3442.1	3503.9	3565.1	3626.1	3666.9	3747.6
	S	3.3315	5.6444	6.5392	6.6231	6.7026	6.7790	6.6523	6.9231	6.9916	7.0585

	V	1.446	18.494	31.988	33.491	34.949	36.373	37.769	39.142	40.496	41.832
9800	U	1385.2	2550.0	2999.4	3048.8	3097.4	3145.4	3193.1	3240.8	3288.5	3336.2
(309.48)	H	1399.3	2731.2	3312.9	3377.0	3439.9	3501.9	3563.3	3624.4	3685.3	3746.2
	S	3.3461	5.6321	6.5268	6.6112	6.6912	6.7676	6.8411	6.9121	6.9810	7.0478
	V	1.453	18.041	31.280	32.760	34.196	35.597	36.970	38.320	39.650	40.963
10000	U	1393.5	2547.3	2997.4	3047.0	3095.7	3143.9	3191.7	3239.5	3287.3	3335.1
(310.96)	H	1408.0	2727.7	3310.1	3374.6	3437.7	3499.8	3561.4	3622.7	3683.8	3744.7
	S	3.3605	5.6198	6.5147	6.5994	6.6797	6.7564	6.8302	6.9013	6.9703	7.0373
	V	1.460	17.605	30.599	32.058	33.472	34.851	36.202	37.530	38.837	40.128
10200	U	1401.8	2544.6	2995.3	3045.2	3094.0	3142.3	3190.3	3238.2	3286.1	3334.0
(312.42)	H	1416.7	2724.2	3307.4	3372.1	3435.5	3497.8	3559.6	3621.0	3682.2	3743.3
	S	3.3748	5.6076	6.5027	6.5879	6.6685	6.7454	6.8194	6.8907	6.9598	7.0269
	V	1.467	17.184	29.943	31.382	32.776	34.134	35.464	36.770	38.056	39.325
10400	U	1410.0	2541.8	2993.2	3043.3	3092.4	3140.8	3188.9	3236.9	3284.8	3332.9
(313.86)	H	1425.2	2720.6	3304.6	3369.7	3433.2	3495.8	3557.8	3619.3	3680.6	3741.8
	S	3.3889	5.5955	6.4909	6.5765	6.6574	6.7346	6.8087	6.8803	6.9495	7.0167
	V	1.474	16.778	29.313	30.732	32.106	33.444	34.753	36.039	37.304	38.552
10600	U	1418.1	2539.0	2991.1	3041.4	3090.7	3139.3	3187.5	3235.6	3283.6	3331.7
(315.27)	H	1433.7	2716.9	3301.8	3367.2	3431.0	3493.8	3555.9	3617.6	3679.1	3740.4
	S	3.4029	5.5835	6.4793	6.5652	6.6465	6.7239	6.7983	6.8700	6.9394	7.0067
	V	1.481	16.385	26.706	30.106	31.461	32.779	34.069	35.335	36.580	37.808
10800	U	1426.2	2536.2	2989.0	3039.6	3089.0	3137.8	3186.1	3234.3	3282.4	3330.6
(316.67)	H	1442.2	2713.1	3299.0	3364.7	3428.8	3491.8	3554.1	3615.9	3677.5	3738.9
	S	3.4167	5.5715	6.4678	6.5542	6.6357	6.7134	6.7880	6.8599	6.9294	6.9969
	V	1.489	16.006	28.120	29.503	30.839	32.139	33.410	34.656	35.882	37.091
11000	U	1434.2	2533.2	2986.9	3037.7	3087.3	3136.2	3184.7	3233.0	3281.2	3329.5
(318.05)	H	1450.6	2709.3	3296.2	3362.2	3426.5	3489.7	3552.2	3614.2	3675.9	3737.5
	S	34304	5.5595	6.4564	6.5432	6.6251	6.7031	6.7779	6.8499	6.9196	6.9872
	V	1.496	15.639	27.555	28.921	30.240	31.521	32.774	34.002	35.210	36.400
11200	U	1442.1	2530.3	2984.8	3035.8	3085.6	3134.7	3183.3	3231.7	3280.0	3328.4
(319.40)	H	1458.9	2705.4	3293.4	3359.7	3424.3	3487.7	3550.4	3612.5	3674.4	3736.0
	S	3.4440	5.5476	6.4452	6.5324	6.6147	6.6929	6.7679	6.8401	6.9099	6.9777
	V	1.504	15.284	27.010	28.359	29.661	30.925	32.160	33.370	34.560	35.733
11400	U	1450.0	2527.2	2982.6	3033.9	3083.9	3133.1	3181.9	3230.4	3278.8	3327.2
(320.74)	H	1467.2	2701.5	3290.5	3357.2	3422.1	3485.7	3548.5	3610.8	3672.8	3734.6
	S	3.4575	5.5357	6.4341	6.5218	6.6043	6.6828	6.7580	6.8304	6.9004	6.9683

Tabla F.3: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas

V = VOLUMEN ESPECÍFICO $(ft)^3 (lb_m)^{-1}$
U = ENERGÍA INTERNA ESPECÍFICA $(Btu)(lb_m)^{-1}$
H = ENTALPÍA ESPECÍFICA $(Btu)(lb_m)^{-1}$
S = ENTROPÍA ESPECÍFICA $(Btu)(lb_m)^{-1} R^{-1}$

		VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t °F	P (psia)	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
32	0.0666	0.01602	3304.6	3304.6	-0.02	1021.3	1021.3	-0.02	1075.5	1075.5	0.0	2.1873	2.1873
34	0.0960	0.01602	3061.9	3061.9	2.00	1020.0	1022.0	2.00	1074.4	1076.4	0.0041	2.1762	2.1802
36	0.1040	0.01602	2839.0	2839.0	4.01	1018.6	1022.6	4.01	1073.2	1077.2	0.0081	2.1651	2.1732
38	0.1125	0.01602	2634.1	2634.2	6.02	1017.3	1023.3	6.02	1072.1	1078.1	0.0122	2.1541	2.1663
40	0.1216	0.01602	2445.8	2445.8	8.03	1015.9	1023.9	8.03	1071.0	1079.0	0.0162	2.1432	2.1594
42	0.1314	0.01602	2272.4	2272.4	10.03	1014.6	1024.6	10.03	1069.8	1079.9	0.0202	2.1325	2.1527
44	0.1419	0.01602	2112.8	2112.8	12.04	1013.2	1025.2	12.04	1068.7	1080.7	0.0242	2.1217	2.1459
46	0.1531	0.01602	1965.7	1965.7	14.05	1011.9	1025.9	14.05	1067.6	1081.6	0.0282	2.1111	2.1393
48	0.1651	0.01602	1830.0	1830.0	16.05	1010.5	1026.6	18.05	1066.4	1082.5	0.0321	2.1006	2.1327
50	0.1760	0.01602	1704.8	1704.8	18.05	1009.2	1027.2	18.05	1065.3	1083.4	0.0361	2.0901	2.1262
52	0.1916	0.01602	1589.2	1589.2	20.06	1007.8	1027.9	20.06	1064.2	1084.2	0.0400	2.0798	2.1197
54	0.2063	0.01603	1482.4	1482.4	22.06	1006.5	1028.5	22.06	1083.1	1085.1	0.0439	2.0695	2.1134
56	0.2218	0.01603	1383.6	1383.6	24.06	1005.1	1029.2	24.06	1061.9	1086.0	0.0478	2.0593	2.1070
58	0.2364	0.01603	1292.2	1292.2	26.06	1003.8	1029.8	26.06	1060.8	1086.9	0.0516	2.0491	2.1008
60	0.2561	0.01603	1207.6	1207.6	28.06	1002.4	1030.5	28.06	1059.7	1087.7	0.0555	2.0391	2.0948
62	0.2749	0.01604	1129.2	1129.2	30.06	1001.1	1031.2	30.06	1058.5	1088.6	0.0593	2.0291	2.0885
64	0.2950	0.01604	1056.5	1056.5	32.06	999.8	1031.8	32.06	1057.4	1089.5	0.0632	2.0192	2.0824
66	0.3163	0.01804	989.0	989.1	34.06	998.4	1032.5	34.06	1056.3	1090.4	0.0670	2.0094	2.0764
68	0.3389	0.01605	926.5	926.5	36.05	997.1	1033.1	36.05	1055.2	1091.2	0.0708	1.9996	2.0704
70	0.3629	0.01605	868.3	868.4	38.05	995.7	1033.8	38.05	1054.0	1092.1	0.0745	1.9900	2.0645
72	0.3884	0.01605	814.3	814.3	40.05	994.4	1034.4	40.05	1052.9	1093.0	0.0783	1.9804	2.0587
74	0.4155	0.01606	764.1	764.1	42.05	993.0	1035.1	42.05	1051.8	1093.8	0.0821	1.9708	2.0529
76	0.4442	0.01608	717.4	717.4	44.04	991.7	1035.7	44.04	1050.7	1094.7	0.0858	1.9614	2.0472
78	0.4746	0.01607	673.8	673.9	46.04	990.3	1036.4	46.04	1049.5	1095.6	0.0895	1.9520	2.0415
80	0.5068	0.01607	633.3	633.3	48.03	989.0	1037.0	48.04	1048.4	1096.4	0.0932	1.9426	2.0359

82	0.5409	0.01608	595.5	595.6	50.03	987.7	1037.7	50.03	1047.3	1097.3	0.0969	1.9334	2.0303
84	0.5770	0.01608	560.3	560.3	52.03	986.3	1038.3	52.03	1046.1	1096.2	0.1006	1.9242	2.0248
86	0.6152	0.01609	527.5	527.5	54.02	985.0	1039.0	54.03	1045.0	1099.0	0.1043	1.9151	2.0193
88	0.6555	0.01609	496.8	496.8	56.02	963.6	1039.6	56.02	1043.9	1099.9	0.1079	1.9060	2.0139
90	0.6981	0.01610	468.1	468.1	56.02	982.3	1040.3	58.02	1042.7	1100.8	0.1115	1.8970	2.0088
92	0.7431	0.01610	441.3	441.3	60.01	980.9	1040.9	60.01	1041.6	1101.6	0.1152	1.8881	2.0033
94	0.7906	0.01611	416.3	416.3	62.01	979.6	1041.8	62.01	1040.5	1102.5	0.1188	1.8792	1.9980
96	0.8407	0.01612	392.8	392.9	64.00	976.2	1042.2	64.01	1039.3	1103.3	0.1224	1.8704	1.9928
98	0.8936	0.01612	370.9	370.9	66.00	976.9	1042.9	86.00	1036.2	1104.2	0.1280	1.8617	1.9878
100	0.9492	0.01613	350.4	350.4	68.00	975.5	1043.5	68.00	1037.1	1105.1	0.1295	1.8530	1.9825
102	1.0079	0.01614	331.1	331.1	69.99	974.2	1044.2	70.00	1035.9	1105.9	0.1331	1.8444	1.9775
104	1.0697	0.01614	313.1	313.1	71.99	972.8	1044.8	71.99	1034.8	1106.8	0.1366	1.8358	1.9725
106	1.1347	0.01615	298.2	296.2	73.98	971.5	1045.4	73.99	1033.6	1107.6	0.1402	1.8273	1.9675
108	1.2030	0.01616	280.3	280.3	75.98	970.1	1046.1	75.98	1032.5	1108.5	0.1437	1.8188	1.9626
110	1.275	0.01617	265.4	265.4	77.98	968.8	1046.7	77.98	1031.4	1109.3	0.1472	1.8105	1.9577
112	1.351	0.01617	251.4	251.4	79.97	967.4	1047.4	79.98	1030.2	1110.2	0.1507	1.8021	1.9528
114	1.430	0.01618	238.2	238.2	81.97	968.0	1048.0	81.97	1029.1	1111.0	0.1542	1.7938	1.9460
116	1.513	0.01619	225.8	225.9	83.97	964.7	1048.6	83.97	1027.9	1111.9	0.1577	1.7856	1.9433
118	1.601	0.01620	214.2	214.2	85.96	963.3	1049.3	85.97	1026.8	1112.7	0.1811	1.7774	1.9386
120	1.693	0.01620	203.25	203.26	67.96	962.0	1049.9	87.97	1025.6	1113.6	0.1646	1.7693	1.9339
122	1.789	0.01621	192.94	192.95	89.96	960.6	1050.6	89.96	1024.5	1114.4	0.1680	1.7613	1.9293
124	1.890	0.01622	183.23	163.24	91.96	959.2	1051.2	91.96	1023.3	1115.3	0.1715	1.7533	1.9247
126	1.996	0.01623	174.08	174.09	93.95	957.9	1051.8	93.96	1022.2	1116.1	0.1749	1.7453	1.9202
128	2.107	0.01624	165.45	165.47	95.95	956.5	1052.4	95.96	1021.0	1117.0	0.1783	1.7374	1.9157
130	2.223	0.01625	157.32	157.33	97.95	955.1	1053.1	97.96	1019.8	1117.6	0.1817	1.7295	1.9112
132	2.345	0.01626	149.64	149.66	99.95	953.8	1053.7	99.95	1018.7	1118.6	0.1851	1.7217	1.9068
134	2.472	0.01626	142.40	142.41	101.94	952.4	1054.3	101.95	1017.5	1119.5	0.1884	1.7140	1.9024
136	2.605	0.01627	135.55	135.57	103.94	951.0	1055.0	103.95	1016.4	1120.3	0.1918	1.7063	1.8980
138	2.744	0.01628	129.09	129.11	105.94	949.6	1055.6	105.95	1015.2	1121.1	0.1951	1.6966	1.8937
140	2.889	0.01629	122.98	123.00	107.94	948.3	1056.2	107.95	1014.0	1122.0	0.1985	1.6910	1.8895
142	3.041	0.01630	117.21	117.22	109.94	946.9	1058.8	109.95	1012.9	1122.8	0.2018	1.6634	1.8852
144	3.200	0.01631	111.74	111.76	111.94	945.5	1057.5	111.95	1011.7	1123.6	0.2051	1.6759	1.8810
146	3.365	0.01632	106.58	106.59	113.94	944.1	1058.1	113.95	1010.5	1124.5	0.2084	1.8684	1.8769
148	3.538	0.01633	101.68	101.70	115.94	942.8	1058.7	115.95	1009.3	1125.3	0.2117	1.6810	1.8727
150	3.718	0.01634	97.05	97.07	117.94	941.4	1059.3	117.95	1008.2	1126.1	0.2150	1.6538	1.8666
152	3.906	0.01635	92.66	92.68	119.94	940.0	1059.9	119.95	1007.0	1126.9	0.2183	1.6463	1.8648
154	4.102	0.01636	68.50	88.52	121.94	938.6	1060.5	121.95	1005.8	1127.7	0.2216	1.6390	1.8606
156	4.307	0.01637	84.56	84.57	123.94	937.2	1061.2	123.95	1004.6	1128.6	0.2246	1.6318	1.8566
158	4.520	0.01638	80.62	60.83	125.94	935.8	1061.8	125.96	1003.4	1129.4	0.2281	1.6245	1.8526
160	4.741	0.01640	77.27	77.29	127.94	934.4	1062.4	127.96	1002.2	1130.2	0.2313	1.6174	1.8487

Tabla F.3: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

t °F	P (psia)	VOLUMEN ESPECÍFICO V líq. sat.	evap.	vap. sat.	ENERGÍA INTERNA U líq. sat.	evap.	vap. sat.	ENTALPÍA H líq. sat.	evap.	vap. sat.	ENTROPÍA S líq. sat.	evap.	vap. sat.
162	4.972	0.01641	73.90	73.92	129.95	933.0	1063.0	129.96	1001.0	1131.0	0.2345	1.6103	1.8448
164	5.212	0.01642	70.70	70.72	131.95	931.6	1063.6	131.96	999.8	1131.8	0.2377	1.6032	1.8409
166	5.462	0.01643	67.67	67.68	133.95	930.2	1064.2	133.97	998.6	1132.6	0.2409	1.5961	1.8371
168	5.722	0.01644	64.78	64.80	135.95	928.8	1064.8	135.97	997.4	1133.4	0.2441	1.5892	1.8333
170	5.993	0.01645	62.04	62.06	137.96	927.4	1065.4	137.97	996.2	1134.2	0.2473	1.5822	1.8295
172	6.274	0.01646	59.43	59.45	139.96	926.0	1066.0	139.98	995.0	1135.0	0.2505	1.5753	1.8258
174	6.566	0.01647	56.95	58.97	141.96	924.8	1066.6	141.98	993.8	1135.8	0.2537	1.5684	1.8221
176	6.869	0.01649	54.59	54.61	143.97	923.2	1067.2	143.99	992.6	1136.6	0.2568	1.5616	1.8184
178	7.184	0.01650	52.35	52.36	145.97	921.8	1067.8	145.99	991.4	1137.4	0.2600	1.5548	1.8147
180	7.511	0.01651	50.21	50.22	147.98	920.4	1068.4	148.00	990.2	1138.2	0.2631	1.5480	1.8111
182	7.850	0.01652	48.17	48.19	149.98	919.0	1069.0	150.01	989.0	1139.0	0.2662	1.5413	1.8075
184	8.203	0.01653	46.23	46.25	151.99	917.6	1069.6	152.01	987.8	1139.8	0.2694	1.5346	1.8040
186	8.56%	0.01655	44.38	44.40	153.99	916.2	1070.2	154.02	986.5	1140.5	0.2725	1.5279	1.8004
188	8.947	0.01656	42.62	42.64	156.00	914.7	1070.7	156.03	985.3	1141.3	0.2756	1.5213	1.7969
190	9.340	0.01657	40.94	40.96	158.01	913.3	1071.3	158.04	984.1	1142.1	0.2787	1.5148	1.7934
192	9.747	0.01658	39.34	39.35	160.02	911.9	1071.9	160.05	982.8	1142.9	0.2818	1.5082	1.7900
194	10.168	0.01660	37.81	37.82	162.02	910.5	1072.5	162.05	981.6	1143.7	0.2848	1.5017	1.7865
196	10.605	0.01661	36.35	36.36	164.03	909.0	1073.1	164.06	980.4	1144.4	0.2879	1.4952	1.7831
198	11.058	0.01662	34.95	34.97	166.04	907.6	1073.6	166.08	979.1	1145.2	0.2910	1.4888	1.7798
200	ll.526	0.01664	33.62	33.64	168.05	906.2	1074.2	168.09	977.9	1146.0	0.2940	1.4824	1.7764
202	12.011	0.01665	32.35	32.37	170.06	904.7	1074.8	170.10	976.6	1146.7	0.2971	1.4760	1.7731
204	12.512	0.01666	31.13	31.15	172.07	903.3	1075.3	172.11	975.4	1147.5	0.3001	1.4697	1.7698
206	13.031	0.01668	29.97	29.99	174.08	901.8	1075.9	174.12	974.1	1148.2	0.3031	1.4634	1.7665
208	13.568	0.01669	28.86	28.88	176.09	900.4	1076.5	176.14	972.8	1149.0	0.3061	1.4571	1.7632
210	14.123	0.01670	27.80	27.82	178.11	898.9	1077.0	178.15	971.6	1149.7	0.3091	1.4509	1.7600
212	14.696	0.01672	26.78	26.80	180.12	897.5	1077.6	180.17	970.3	1150.5	0.3121	1.4447	1.7568
215	15.592	0.01674	25.34	25.36	183.14	895.3	1078.4	183.19	968.4	1151.6	0.3166	1.4354	1.7520
220	17.186	0.01678	23.13	23.15	188.18	891.6	1079.8	188.23	965.2	1153.4	0.3241	1.4201	1.7442
225	18.912	0.01681	21.15	21.17	193.22	888.0	1081.2	193.28	962.0	1155.3	0.3315	1.4051	1.7365
230	20.78	0.01685	19.364	19.381	198.27	884.3	1082.5	198.33	958.7	1157.1	0.3388	1.3902	1.7290
235	22.79	0.01689	17.756	17.773	203.32	880.5	1083.9	203.39	955.4	1158.8	0.3461	1.3754	1.7215
240	24.97	0.01693	16.304	16.321	208.37	876.8	1085.2	208.45	952.1	1160.6	0.3533	1.3609	1.7142
245	27.31	0.01697	14.991	15.008	213.43	873.1	1086.5	213.52	948.8	1162.3	0.3606	1.3465	1.7070
250	29.82	0.01701	13.802	13.819	218.50	869.3	1087.8	218.59	945.4	1164.0	0.3677	1.3323	1.7000
255	32.53	0.01705	12.724	12.741	223.57	865.5	1089.0	223.67	942.1	1165.7	0.3748	1.3182	1.6930

260	35.43	0.01709	ll.745	11.762	226.64	861.6	1096.3	228.76	936.6	1167.4	0.3819	1.3043	1.6862
265	38.53	0.01713	10.654	10.871	233.73	657.8	1091.5	233.65	935.2	1169.0	0.3690	1.2905	1.6795
270	41.86	0.01717	10.042	10.060	236.62	653.9	1092.7	236.95	931.7	1170.6	0.3960	1.2769	1.6729
275	45.41	0.01722	9.302	9.320	243.91	850.0	1093.9	244.06	928.2	1172.2	0.4029	1.2634	1.6663
280	49.20	0.01726	8.627	8.644	249.01	846.1	1095.1	249.17	924.6	1173.8	0.4098	1.2501	1.6599
205	53.24	0.01731	8.009	8.026	254.12	842.1	1096.2	254.29	921.0	1175.3	0.4167	1.2366	1.6536
290	57.55	0.01736	7.443	7.460	259.24	838.1	1097.4	259.43	917.4	1176.8	0.4236	1.2238	1.6473
295	62.13	0.01740	6.924	6.942	264.37	834.1	1098.5	264.57	913.7	1178.3	0.4304	1.2108	1.6412
300	67.01	0.01745	6.446	6.466	269.50	830.1	1099.6	269.71	910.0	1179.7	0.4372	1.1979	1.6351
305	72.18	0.01750	6.011	6.028	274.64	826.0	1100.6	274.67	906.3	1181.1	0.4439	1.1852	1.6291
310	77.67	0.01755	5.608	5.626	279.79	821.9	1101.7	260.04	902.5	1182.5	0.4506	1.1726	1.6232
315	63.48	0.01760	5.236	5.255	264.94	817.7	1102.7	285.21	698.7	1183.9	0.4573	1.1601	1.6174
320	69.64	0.01766	4.896	4.914	290.11	813.6	1103.7	290.40	894.8	1185.2	0.4640	1.1477	1.6116
325	96.16	0.01771	4.581	4.596	295.28	809.4	1104.6	295.60	890.9	1186.5	0.4706	1.1354	1.6059
330	103.05	0.01776	4.289	4.307	300.47	805.1	1105.6	300.81	886.9	1187.7	0.4772	1.1231	1.6003
335	110.32	0.01782	4.020	4.037	305.66	800.8	1106.5	306.03	882.9	1188.9	0.4637	1.1110	1.5947
340	117.99	0.01787	3.770	3.788	310.87	796.5	1107.4	311.26	676.6	1190.1	0.4902	1.0990	1.5892
345	126.08	0.01793	3.539	3.556	316.08	792.2	1108.2	316.50	674.7	1191.2	0.4967	1.0871	1.5638
350	134.60	0.01799	3.324	3.342	321.31	787.6	1109.1	321.76	870.6	1192.3	0.5032	1.0752	1.5784
355	143.57	0.01805	3.124	3.143	326.55	783.3	1109.9	327.03	666.3	1193.4	0.5097	1.0634	1.5731
360	153.01	0.01811	2.939	2.957	331.79	778.9	1110.7	332.31	862.1	1194.4	0.5161	1.0517	1.5678
365	162.93	0.01817	2.767	2.785	337.05	774.3	1111.4	337.60	657.6	1195.4	0.5225	1.0401	1.5626
370	173.34	0.01823	2.606	2.624	342.33	769.8	1112.1	342.91	653.4	1196.3	0.5289	1.0286	1.5575
375	184.27	0.01830	2.457	2.475	347.61	765.2	1112.8	348.24	649.0	1197.2	0.5352	1.0171	1.5523
380	195.73	0.01636	2.317	2.335	352.91	760.5	1113.5	353.58	844.5	1198.0	0.5416	1.0057	1.5473
385	207.74	0.01843	2.187	2.205	356.22	755.9	1114.1	358.93	839.9	1198.8	0.5479	0.9944	1.5422
390	220.32	0.01850	2.065	2.083	363.55	751.1	1114.7	364.30	635.3	1199.6	0.5542	0.9831	1.5372
395	233.49	0.01857	1.9510	1.9695	368.89	746.3	1115.2	369.69	830.6	1200.3	0.5604	0.9718	1.5323
400	247.26	0.01864	1.8444	1.8630	374.24	741.5	1115.7	375.09	825.9	1201.0	0.5667	0.9607	1.5274
405	261.65	0.01871	1.7445	1.7633	379.61	736.6	1116.2	380.52	821.1	1201.6	0.5729	0.9496	1.5225
410	276.69	0.01878	1.6510	1.6697	384.99	731.7	1116.7	385.96	816.2	1202.1	0.5791	0.9385	1.5176
415	292.40	0.01886	1.5632	1.5820	390.40	726.7	1117.1	391.42	811.2	1202.7	0.5853	0.9275	1.5128
420	308.78	0.01894	1.4808	1.4997	395.81	721.6	1117.4	396.90	806.2	1203.1	0.5915	0.9165	1.5080
425	325.67	0.01901	1.4033	1.4224	401.25	716.5	1117.8	402.40	801.1	1203.5	0.5977	0.9055	1.5032
430	343.67	0.01909	1.3306	1.3496	406.70	711.3	1118.0	407.92	796.0	1203.9	0.6038	0.8946	1.4985
435	362.23	0.01918	1.2621	1.2812	412.18	706.1	1116.3	413.46	790.7	1204.2	0.6100	0.8838	1.4937
440	381.54	0.01926	1.1976	1.2169	417.67	700.8	1118.5	419.03	785.4	1204.4	0.6161	0.8729	1.4890
445	401.64	0.01934	1.1369	1.1562	423.18	695.5	1118.7	424.62	780.0	1204.6	0.6222	0.8621	1.4843
450	422.55	0.01943	1.0796	1.0991	428.71	690.1	1118.8	430.23	774.5	1204.7	0.6283	0.8514	1.4797
455	444.28	0.0195	1.0256	1.0451	434.27	664.6	1118.9	435.67	768.9	1204.8	0.6344	0.8406	1.4750

Tabla F.3: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

t °F	P (psia)	VOLUMEN ESPECÍFICO V líq. sat.	evap.	vap. sat.	ENERGÍA INTERNA U líq. sat.	evap.	vap. sat.	ENTALPÍA H líq. sat.	evap.	vap. sat.	ENTROPÍA S líq. sat.	evap.	vap. sat.
460	466.67	0.0196	0.9746	0.9942	439.84	679.0	1116.9	441.54	763.2	1204.8	0.6405	0.8299	1.4704
465	490.32	0.0197	0.9265	0.9462	445.44	673.4	1118.9	447.23	757.5	1204.7	0.6466	0.6192	1.4657
470	514.67	0.0196	0.8810	0.9006	451.06	667.7	1118.8	452.95	751.6	1204.8	0.8527	0.6084	1.4611
475	539.94	0.0199	0.8379	0.8578	456.71	662.0	1118.7	458.70	745.7	1204.4	0.6587	0.7977	1.4565
480	566.15	0.0200	0.7972	0.8172	462.39	656.1	1118.5	464.46	739.6	1204.1	0.6646	0.7671	1.4518
485	593.32	0.0201	0.7566	0.7767	468.09	650.2	1118.3	470.29	733.5	1203.8	0.6708	0.7764	1.4472
490	621.48	0.0202	0.7220	0.7422	473.82	644.2	1116.0	476.14	727.2	1203.3	0.6769	0.7657	1.4426
495	650.65	0.0203	0.6874	0.7077	479.57	636.0	1117.6	462.02	720.6	1202.8	0.6830	0.7550	1.4360
500	680.86	0.0204	0.6545	0.6749	465.36	631.8	1117.2	487.94	714.3	1202.2	0.6890	0.7443	1.4333
505	712.12	0.0205	0.6233	0.6438	491.2	625.6	1116.7	493.9	707.7	1201.8	0.6951	0.7336	1.4286
510	744.47	0.0207	0.5936	0.6143	497.0	819.2	1116.2	499.9	700.9	1200.8	0.7012	0.7226	1.4240
515	777.93	0.0208	0.5654	0.5862	502.9	612.7	1115.6	505.9	694.1	1200.0	0.7072	0.7120	1.4193
520	612.53	0.0209	0.5386	0.5596	508.8	606.1	1114.9	512.0	687.0	1199.0	0.7133	0.7013	1.4146
525	646.26	0.0210	0.5131	0.5342	514.8	599.3	1114.2	518.1	679.9	1198.0	0.7194	0.6904	1.4096
530	665.23	0.0212	0.4889	0.5100	520.8	592.5	1113.3	524.3	672.6	1196.9	0.7255	0.6796	1.4051
535	923.39	0.0213	0.4657	0.4870	526.9	585.6	1112.4	530.5	665.1	1195.6	0.7316	0.6686	1.4003
540	962.79	0.0215	0.4437	0.4651	532.9	576.5	1111.4	536.6	657.5	1194.3	0.7376	0.8577	1.3954
545	1003.5	0.0216	0.4226	0.4442	539.1	571.2	1110.3	543.1	649.7	1192.8	0.7439	0.6467	1.3906
550	1045.4	0.0218	0.4026	0.4243	545.3	563.9	1109.1	549.5	641.6	1191.2	0.7501	0.6356	1.3856
555	1066.7	0.0219	0.3834	0.4053	551.5	556.4	1107.9	555.9	633.6	1169.5	0.7562	0.6244	1.3807
560	1133.4	0.0221	0.3651	0.3871	557.6	548.7	1106.5	562.4	625.3	1187.7	0.7625	0.6132	1.3757
565	1179.4	0.0222	0.3475	0.3696	564.1	540.9	1105.0	569.0	616.8	1185.7	0.7687	0.6019	1.3706
570	1226.9	0.0224	0.3308	0.3532	570.5	532.9	1103.4	575.6	608.0	1183.6	0.7750	0.5905	1.3654
575	1275.8	0.0226	0.3147	0.3373	577.0	524.8	1101.7	582.3	599.1	1181.4	0.7813	0.5790	1.3602
580	1326.2	0.0228	0.2994	0.3222	583.5	516.4	1099.9	569.1	589.9	1179.0	0.7876	0.6673	1.3550
585	1376.1	0.0230	0.2846	0.3076	590.1	507.9	1098.0	596.0	560.4	1176.4	0.7940	0.5556	1.3496
590	1431.5	0.0232	0.2705	0.2937	596.8	499.1	1095.9	602.9	570.6	1173.7	0.8004	0.5437	1.3442
595	1466.6	0.0234	0.2569	0.2603	603.5	490.2	1093.7	610.0	560.8	1170.8	0.8069	0.5317	1.3386
600	1643.2	0.0236	0.2438	0.2675	610.4	481.0	1091.3	617.1	550.6	1167.7	0.8134	0.6196	1.3330
605	1601.5	0.0239	0.2313	0.2551	617.3	471.5	1088.8	624.4	540.0	1164.4	0.8200	0.5072	1.3273
610	1661.6	0.0241	0.2191	0.2433	624.4	461.8	1086.1	631.8	529.2	1160.9	0.8267	0.4947	1.3214
615	1723.3	0.0244	0.2075	0.2318	631.5	451.8	1083.3	639.3	517.9	1157.2	0.8334	0.4619	1.3164
620	1766.9	0.0247	0.1961	0.2208	638.8	441.4	1080.2	646.9	506.3	1153.2	0.8403	0.4689	1.3092
625	1652.2	0.0250	0.1852	0.2102	646.2	430.7	1076.8	654.7	494.2	1146.9	0.8472	0.4556	1.3028
630	1919.5	0.0253	0.1746	0.1999	653.7	419.5	1073.2	662.7	461.6	1144.2	0.8542	0.4419	1.2962

635	1988.7	0.0256	0.1643	0.1899	661.4	407.9	1069.3	670.8	468.4	1139.2	0.8814	0.4279	1.2893
640	2059.9	0.0259	0.1543	0.1802	669.2	395.8	1065.0	879.1	454.8	1133.7	0.8686	0.4134	1.2821
645	2133.1	0.0263	0.1445	0.1708	677.3	383.1	1060.4	687.7	440.2	1127.8	0.8761	0.3985	1.2746
650	2208.4	0.0267	0.1350	0.1617	685.5	369.8	1055.3	698.4	425.0	1121.4	0.8837	0.3830	1.2667
655	2285.9	0.0272	0.1257	0.1529	694.0	355.8	1049.8	705.5	409.0	1114.5	0.8915	0.3670	1.2584
660	2365.7	0.0277	0.1166	0.1443	702.8	341.0	1043.9	714.9	392.1	1107.0	0.8995	0.3502	1.2498
662	2398.2	0.0279	0.1131	0.1409	706.4	335.0	1041.4	718.7	385.2	1103.9	0.9029	0.3433	1.2462
664	2431.1	0.0281	0.1095	0.1378	710.2	328.5	1038.7	722.9	377.7	1100.6	0.9064	0.3361	1.2425
666	2464.4	0.0283	0.1059	0.1342	714.2	321.7	1035.9	727.1	370.0	1097.1	0.9100	0.3288	1.2387
668	2498.1	0.0286	0.1023	0.1309	718.3	314.8	1033.0	731.5	362.1	1093.5	0.9137	0.3210	1.2347
670	2532.2	0.0288	0.0987	0.1275	722.3	307.7	1030.0	735.8	354.0	1089.8	0.9174	0.3133	1.2307
672	2566.6	0.0291	0.0951	0.1242	726.4	300.5	1028.9	740.2	345.7	1085.9	0.9211	0.3054	1.2266
674	2601.5	0.0294	0.0916	0.1210	730.5	293.1	1023.6	744.7	337.2	1081.9	0.9249	0.2974	1.2223
676	2636.8	0.0297	0.0860	0.1177	734.7	285.5	1020.2	749.2	328.5	1077.6	0.9287	0.2892	1.2179
678	2672.5	0.0300	0.0844	0.1144	738.9	277.7	1016.6	753.8	319.4	1073.2	0.9328	0.2807	1.2133
680	2708.6	0.0304	0.0808	0.1112	743.2	289.6	1012.8	758.5	310.1	1068.5	0.9365	0.2720	1.2086
662	2745.1	0.0307	0.0772	0.1079	747.7	261.2	1008.8	763.3	300.4	1063.6	0.9406	0.2631	1.2036
684	2782.1	0.0311	0.0735	0.1046	752.2	252.4	1004.6	768.2	290.2	1058.4	0.9447	0.2537	1.1964
686	2819.5	0.0316	0.0698	0.1013	756.9	2431	1000.0	773.4	279.5	1052.9	0.9490	0.2439	1.1930
686	2857.4	0.0320	0.0659	0.0980	761.8	233.3	995.2	778.8	268.2	1047.0	0.9535	0.2337	1.1872
690	2895.7	0.0326	0.0620	0.0948	767.0	222.9	989.9	784.5	256.1	1040.6	0.9583	0.2227	1.1810
692	2934.5	0.0331	0.0580	0.0911	772.5	211.6	984.1	790.5	243.1	1033.6	0.9634	0.2110	1.1744
694	2973.7	0.0338	0.0537	0.0875	778.5	199.2	977.7	797.1	228.8	1025.9	0.9689	0.1983	1.1671
696	3013.4	0.0345	0.0492	0.0837	785.1	185.4	970.5	804.4	212.8	1017.2	0.9749	0.1841	1.1591
698	3053.6	0.0355	0.0442	0.0797	792.6	169.6	962.2	812.6	194.6	1007.2	0.9818	0.1681	1.1499
700	3094.3	0.0368	G.0386	0.0752	801.5	150.7	952.1	822.4	172.7	995.2	0.9901	0.1490	1.1390
702	3135.5	0.0382	0.0317	0.0700	812.8	126.3	939.1	635.0	144.7	979.7	1.0006	0.1246	1.1252
704	3177.2	0.0411	0.0219	0.0630	830.1	89.1	919.2	854.2	102.0	956.2	1.0169	0.0876	1.1046
705.47	3208.2	0.0508	0.0000	0.0508	875.9	-0.0	875.9	906.0	-0.0	906.0	1.0612	0.0000	1.0612

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas

P/(psia) ($t^{sat}/°F$)		liq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 200	250	300	350	400	450	500
1	V	0.0161	333.60	392.5	422.4	452.3	482.1	511.9	541.7	571.5
(101.74)	U	69.73	1044.1	1077.5	1094.7	1112.0	1129.5	1147.1	1164.9	1182.8
	H	69.73	1105.8	1150.2	1172.9	1195.7	1218.7	1241.8	1265.1	1288.6
	S	0.1326	1.9781	2.0509	2.0641	2.1152	2.1445	2.1722	2.1985	2.2237
	V	0.0164	73.532	78.14	84.21	90.24	96.25	102.2	108.2	114.2
	U	130.18	1063.1	1076.3	1093.8	1111.3	1128.9	1146.7	1164.5	1182.6
(162524)	H	130.20	1131.1	1148.6	1171.7	1194.8	1218.0	1241.3	1264.7	1288.2
	S	0.2349	1.8443	1.8716	1.9054	1.9369	1.9664	1.9943	2.0208	2.0460
10	V	0.0166	38.420	38.84	41.93	44.98	48.02	51.03	54.04	57.04
(193.21)	U	161.23	1072.3	1074.7	1092.6	1110.4	1128.3	1146.1	1164.1	1182.2
	H	161.26	1143.3	1146.6	1170.2	1193.7	1217.1	1240.6	1264.1	1287.8
	S	0.2836	1.7879	1.7928	1.8273	1.8593	1.8892	1.9173	1.9439	1.9692
14.696	V	0.0167	26.799	....	28.42	30.52	32.60	34.67	36.72	38.77
(212.00)	U	180.12	1077.6	....	1091.5	1109.6	1127.6	1145.7	1163.7	1181.9
	H	180.17	1150.5	....	1168.8	1192.6	1216.3	1239.9	1263.6	1287.4
	S	0.3121	1.7568	....	1.7833	1.8158	1.8480	1.8743	1.9010	1.9265
	V	0.0167	26.290	....	27.84	29.90	31.94	33.96	35.98	37.98
	U	181.16	1077.9	....	1091.4	1109.5	1127.6	1145.6	1163.7	1181.9
(2113503)	H	181.21	1150.9	....	1168.7	1192.5	1216.2	1239.9	1263.6	1287.3
	S	0.3137	1.7552	....	1.7809	1.8134	1.8436	1.8720	1.8988	1.9242
20	V	0.0168	20.087	....	20.79	22.36	23.90	25.43	26.95	28.46
(227.96)	U	196.21	1082.0	....	1090.2	1108.6	1126.9	1145.1	1163.3	1181.6
	H	196.27	1156.3	....	1167.1	1191.4	1215.4	1239.2	1263.0	1286.9
	S	0.3358	1.7320	....	1.7475	1.7805	1.8111	1.8397	1.8666	1.8921
25	V	0.0169	16.301	....	16.56	17.83	19.08	20.31	21.53	22.74
(240.07)	U	208.44	1085.2	....	1089.0	1107.7	1126.2	1144.6	1162.9	1181.2
	H	208.52	1160.6	....	1165.6	1190.2	1214.5	1238.5	1262.5	1286.4
	S	0.3535	1.7141	....	1.7212	1.7547	1.7856	1.8145	1.8415	1.8672
30	V	0.0170	13.744	....	. . .	14.81	15.86	16.89	17.91	18.93
(250.34)	U	218.84	1087.9	....	....	1106.8	1125.5	1144.0	1162.5	1180.9
	H	218.93	1164.1	....	....	1189.0	1213.6	1237.8	1261.9	1286.0
	S	0.3682	1.6995	....	....	1.7334	1.7647	1.7937	1.8210	1.8467

	V	0.0171	11.896	....	....	12.65	13.56	14.45	15.33	16.21
35	U	227.92	1090.1	....	....	1105.9	1124.6	1143.5	1162.0	1180.5
(259.29)	H	228.03	1167.1	....	....	1187.8	1212.7	1237.1	1261.3	1285.5
	S	0.3809	1.6872	....	....	1.7152	1.7468	1.7761	1.8035	1.8294
	V	0.0172	10.497	....	....	11.04	11.64	12.62	13.40	14.16
40	U	236.02	1092.1	....	....	1104.9	1124.1	1142.9	1161.6	1180.2
(267.25)	H	236.14	1169.8	....	....	1186.6	1211.7	1236.4	1260.8	1285.0
	S	0.3921	1.6765	....	....	1.6992	1.7312	1.7608	1.7883	1.8143
	V	0.0172	9.399	....	....	9.777	10.50	11.20	11.89	12.58
45	U	243.34	1093.8	....	....	1104.0	1123.4	1142.4	1161.2	1179.8
(274.44)	H	243.49	1172.0	....	....	1185.4	1210.8	1235.7	1260.2	1284.6
	S	0.4021	1.6671	....	....	1.6849	1.7173	1.7471	1.7749	1.8009
	V	0.0173	8.514	....	....	8.769	9.424	10.06	10.69	11.31
50	U	250.05	1095.3	....	....	1103.0	1122.7	1141.8	1160.7	1179.5
(281.01)	H	250.21	1174.1	....	....	1184.1	1209.9	1234.9	1259.6	1284.1
	S	0.4112	1.6586	....	....	1.6720	1.7048	1.7349	1.7628	1.7890
	V	0.0173	7.785	....	....	7.945	8.546	9.130	9.702	10.27
55	U	256.25	1096.7	....	....	1102.0	1121.9	1141.3	1160.3	1179.1
(287.08)	H	256.43	1175.9	....	....	1182.8	1208.9	1234.2	1259.1	1283.6
	S	0.4196	1.6510	....	....	1.6601	1.6934	1.7237	1.7518	1.7781
	V	0.0174	7.174	....	....	7.257	7.815	8.354	8.881	9.400
60	U	262.02	1098.0	....	....	1101.0	1121.2	1140.7	1159.9	1178.8
(292.71)	H	262.21	1177.6	....	....	1181.6	1206.0	1233.5	1258.5	1283.2
	S	0.4273	1.6440	....	....	1.6492	1.6829	1.7134	1.7417	1.7681
	V	0.0174	6.653	....	....	6.675	7.195	7.697	8.186	8.667
65	U	267.42	1099.1	....	....	1100.0	1120.4	1140.2	1159.4	1178.4
(297.98)	H	267.63	1179.1	....	....	1180.3	1207.0	1232.7	1257.9	1282.7
	S	0.4344	1.6375	....	....	1.6390	1.6731	1.7040	1.7324	1.7589
	V	0.0175	6.205	....	....	....	6.664	7.133	7.590	8.039
70	U	272.51	1100.2	....	....	....	1119.7	1139.6	1159.0	1178.1
(302.93)	H	272.74	1180.6	....	....	....	1206.0	1232.0	1257.3	1282.2
	S	0.4411	1.6316	....	....	....	1.6640	1.6951	1.7237	1.7504
	V	0.0175	5.814	....	....	....	6.204	6.645	7.074	7.494
75	U	277.32	1101.2	....	....	....	1118.9	1139.0	1158.5	1177.7
(307.61)	H	277.56	1181.9	....	....	....	1205.0	1231.2	1256.7	1281.7
	S	0.4474	1.6260	....	....	....	1.6554	1.6866	1.7156	1.7424

Tabla E4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sal.	TEMPERATURA: t °F 600	700	800	900	1000	1100	1200
1 (101.74)	V	0.0161	333.60	631.1	690.7	750.3	809.9	869.5	929.0	988.6
	U	69.73	1044.1	1219.3	1256.7	1294.9	1334.0	1374.0	1414.9	1456.7
	H	69.73	1105.6	1336.1	1384.5	1433.7	1483.8	1534.9	1586.8	1639.7
	S	0.1326	1.9781	2.2706	2.3144	2.3551	2.3934	2.4296	2.4640	2.4969
5 (162.24)	V	0.0164	73.532	126.1	138.1	150.0	161.9	í73.9	185.8	197.7
	U	130.16	1063.1	1219.2	1256.5	1294.6	1333.9	1373.9	1414.8	1456.7
	H	130.20	1131.1	1335.9	1384.3	1433.6	1483.7	1534.7	1586.7	1639.6
	S	0.2349	1.8443	2.0932	2.1369	2.1776	2.2159	2.2521	2.2866	2.3194
10 (193.21)	V	0.0166	38.420	63.03	69.00	74.96	60.94	86.91	92.87	96.84
	U	161.23	1072.3	1218.9	1256.4	1294.6	1333.7	1373.6	1414.7	1456.6
	H	161.26	1143.3	1335.5	1364.0	1433.4	1463.5	1534.6	1586.6	1639.5
	S	0.2636	1.7679	2.0166	2.0603	2.1011	2.1394	2.1757	2.2101	2.2430
14.696 (212.00)	V	0.0167	26.799	42.86	46.93	51.00	55.06	59.13	63.19	67.25
	U	160.12	1077.6	1216.7	1256.2	1294.5	1333.6	1373.7	1414.6	1456.5
	H	160.17	1150.5	1335.2	1363.8	1433.2	1483.4	1534.5	1586.5	1639.4
	S	0.3121	1.7568	1.9739	2.0177	2.0585	2.0969	2.1331	2.1676	2.2005
15 (213.03)	V	0.0167	26.290	41.99	45.96	49.96	53.95	57.93	61.90	65.86
	U	181.16	1077.9	1218.7	1256.2	1294.5	1333.6	1373.7	1414.6	1456.5
	H	181.21	1150.9	1335.2	1383.6	1433.2	1483.4	1534.5	1586.5	1639.4
	S	0.3137	1.7552	1.9717	2.0155	2.0563	2.0946	2.1309	2.1653	2.1982
20 (227.96)	V	0.0168	20.067	31.47	34.46	37.46	40.45	43.43	46.42	49.40
	U	196.21	1082.0	1218.4	1256.0	1294.3	1333.5	1373.6	1414.5	1456.4
	H	196.27	1156.3	1334.9	1383.5	1432.9	1463.2	1534.3	1586.3	1639.3
	S	0.3356	1.7320	1.9397	1.9636	2.0244	2.0626	2.0991	2.1336	2.1665
25 (240.07)	V	0.0169	16.301	25.15	27.56	29.95	32.35	34.74	37.13	39.52
	U	206.44	1085.2	1218.2	1255.6	1294.2	1333.4	1373.5	1414.4	1466.3
	H	208.52	1160.6	1334.6	1383.3	1432.7	1483.0	1534.2	1586.2	1639.2
	S	0.3535	1.7141	1.9149	1.9588	1.9997	2.0381	2.0744	2.1089	2.1418
30 (250.34)	V	0.0170	13.744	20.95	22.95	24.95	26.95	28.94	30.94	32.93
	U	216.64	1087.9	1218.0	1255.6	1294.0	1333.2	1373.3	1414.3	1456.3
	H	216.93	1164.1	1334.2	1383.0	1432.5	1482.8	1534.0	1586.1	1639.0
	S	0.3662	1.6995	1.8946	1.9386	1.9795	2.0179	2.0543	2.0886	2.1217

35 (259.29)	*V*	0.0171	ll.696	*17.94*	19.66	21.38	23.09	24.80	26.51	28.22
	U	227.92	1090.1	1217.7	1255.4	1293.9	1333.1	1373.2	1414.3	1456.2
	H	228.03	1167.1	1333.9	1382.8	1432.3	1482.7	1533.9	1586.0	1638.9
	s	0.3809	1.6872	1.8774	1.9214	1.9624	2.0009	2.0372	2.0717	2.1046
40 (267.25)	*V*	0.0172	10.497	15.66	17.19	18.70	20.20	21.70	23.19	24.69
	U	236.02	1092.1	1217.5	1255.3	1293.7	1333.0	1373.1	1414.2	1466.1
	H	236.14	1169.8	1333.6	1382.5	1432.1	1482.5	1533.7	1585.6	1638.8
	S	0.3921	1.6765	1.8624	1.9065	1.9476	1.9860	2.0224	2.0569	2.0899
45 (274.44)	*V*	0.0172	9.399	13.93	15.28	16.61	17.95	19.26	20.61	21.94
	U	243.34	1093.8	1217.2	1255.1	1293.6	1332.9	1373.0	1414.1	1456.0
	H	243.49	1172.0	1333.3	1362.3	1431.9	1482.3	1533.6	1585.7	1638.7
	S	0.4021	1.6671	1.8492	1.8934	1.9345	1.9730	2.0093	2.0439	2.0768
50 (281.01)	*V*	0.0173	8.514	12.53	13.74	14.95	16.15	17.35	18.55	19.75
	U	250.05	1095.3	1217.0	1254.9	1293.4	1332.7	1372.9	1414.0	1455.9
	H	250.21	1174.1	1332.9	1382.0	1431.7	1482.2	1533.4	1565.6	1638.6
	S	0.4112	1.6586	1.8374	1.8816	1.9227	1.9613	1.9977	2.0322	2.0652
55 (287.08)	V	0.0173	7.785	ll.36	12.48	13.58	14.68	15.77	16.86	17.95
	U	256.25	1096.7	1216.8	1254.7	1293.3	1332.6	1372.6	1413.9	1455.8
	H	256.43	1175.9	1332.6	1381.6	1431.5	1482.0	1533.3	1585.5	1638.5
	S	0.4196	1.6510	1.8266	1.8710	1.9121	1.9507	1.9871	2.0216	2.0646
60 (292.71)	*V*	0.0174	7.174	10.42	ll.44	12.45	13.45	14.45	15.45	16.45
	U	262.02	1098.0	1216.5	1254.5	1293.1	1332.5	1372.7	1413.6	1455.6
	H	262.21	1177.6	1332.3	1381.5	1431.3	1481.8	1533.2	1585.3	1636.4
	S	0.4273	1.6440	1.8168	1.8612	1.9024	1.9410	1.9774	2.0120	2.0450
65 (297.98)	*V*	0.0174	6.653	9.615	10.55	ll.48	12.41	13.34	14.26	15.18
	U	267.42	1099.1	1216.3	1254.3	1293.0	1332.4	1372.6	1413.7	1455.7
	H	267.63	1179.1	1331.9	1381.3	1431.1	1481.6	1533.0	1585.2	1638.3
	S	0.4344	1.6375	1.8077	1.8522	1.8935	1.9321	1.9685	2.0031	2.0361
70 (302.93)	*V*	0.0175	6.205	8.922	9.793	10.66	ll.52	12.38	13.24	14.10
	U	272.51	1100.2	1216.0	1254.1	1292.8	1332.2	1372.5	1413.6	1455.6
	H	272.74	1180.6	1331.6	1361.0	1430.9	1481.5	1532.9	1585.1	1638.2
	S	0.4411	1.6316	1.7993	1.8439	1.6852	1.9236	1.9603	1.9949	2.0279
75 (307.61)	*V*	0.0175	5.814	8.320	9.135	9.945	10.75	ll.55	12.35	13.15
	U	277.32	1101.2	1215.8	1254.0	1292.7	1332.1	1372.4	1413.5	1455.5
	H	277.56	1181.9	1331.3	1380.7	1430.7	1481.3	1532.7	1585.0	1636.1
	S	0.4474	1.6260	1.7915	1.6361	1.8774	1.9161	1.9526	1.9872	2.0202

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 340	360	380	400	420	450	500
80 (312.04)	V	0.0176	5.471	5.715	5.885	6.053	6.218	6.381	6.622	7.018
	U	281.69	1102.1	1114.0	1122.3	1130.4	1138.4	1146.3	1158.1	1177.4
	H	282.15	1183.1	1198.6	1209.4	1220.0	1230.5	1240.8	1256.1	1281.3
	S	0.4534	1.6208	1.6405	1.6539	1.6667	1.6790	1.6909	1.7080	1.7349
85 (316.26)	V	0.0176	5.167	5.364	5.525	5.684	5.840	5.995	6.223	6.597
	U	286.24	1102.9	1113.1	1121.5	1129.7	1137.8	1145.8	1157.6	1177.0
	H	286.52	1184.2	1197.5	1208.4	1219.1	1229.7	1240.1	1255.5	1280.8
	S	0.4590	1.6159	1.6328	1.6463	1.6592	1.6716	1.6836	1.7008	1.7279
90 (320.28)	V	0.0177	4.895	5.051	5.205	5.356	5.505	5.652	5.869	6.223
	U	290.40	1103.7	1112.3	1120.8	1129.1	1137.2	1145.3	1157.2	1176.7
	H	290.69	1185.3	1196.4	1207.5	1218.3	1228.9	1239.4	1254.9	1280.3
	S	0.4643	1.6113	1.6254	1.6391	1.6521	1.6646	1.6767	1.6940	1.7212
95 (324.13)	V	0.0177	4.651	4.771	4.919	5.063	5.205	5.345	5.551	5.889
	U	294.38	1104.5	1111.4	1120.0	1128.4	1136.6	1144.7	1156.7	1176.3
	H	294.70	1186.2	1195.3	1206.5	1217.4	1228.1	1238.7	1254.3	1279.8
	S	0.4694	1.6069	1.6184	1.6322	1.6453	1.6580	1.6701	1.6876	1.7149
100 (327.82)	V	0.0177	4.431	4.519	4.660	4.799	4.935	5.068	5.266	5.588
	U	298.21	1105.2	1110.6	1119.2	1127.7	1136.0	1144.2	1156.3	1175.9
	H	298.54	1187.2	1194.2	1205.5	1216.5	1227.4	1238.0	1253.7	1279.3
	S	0.4743	1.8027	1.6116	1.6255	1.6389	1.6516	1.6638	1.6814	1.7088
105 (331.37)	V	0.0178	4.231	4.291	4.427	4.560	4.690	4.818	5.007	5.315
	U	301.89	1105.8	1109.7	1118.5	1127.0	1135.4	1143.7	1155.8	1175.6
	H	302.24	1188.0	1193.1	1204.5	1215.6	1226.6	1237.3	1253.1	1278.8
	S	0.4790	1.5988	1.6051	1.6192	1.6326	1.6455	1.6578	1.6755	1.7031
110 (334.79)	V	0.0178	4.048	4.083	4.214	4.343	4.468	4.591	4.772	5.068
	U	305.44	1106.5	1108.8	1117.7	1126.4	1134.8	1143.1	1155.3	1175.2
	H	305.80	1188.9	1191.9	1203.5	1214.7	1225.8	1236.6	1252.5	1278.3
	S	0.4834	1.5950	1.5988	1.6131	1.6267	1.6396	1.6521	1.6698	1.6975
115 (338.08)	V	0.0179	3.881	3.894	4.020	4.144	4.265	4.383	4.558	4.841
	U	308.87	1107.0	1107.9	1116.9	1125.7	1134.2	1142.6	1154.8	1174.8
	H	309.25	1189.8	1190.8	1202.5	1213.8	1225.0	1235.8	1251.8	1277.9
	S	0.4877	1.5913	1.5928	1.6072	1.6209	1.6340	1.6465	1.6644	1.6922

	V	0.0179	3.728	....	3.042	3.962	4.079	4.193	4.361	4.634
120	*U*	312.19	1107.8	....	1118.1	1124.9	1133.6	1142.0	1154.4	1174.5
(341.27)	*H*	312.58	1190.4	....	1201.4	1212.9	1224.1	1235.1	1251.2	1277.4
	S	0.4919	1.5879	....	1.6015	1.6154	1.6286	1.6412	1.6592	1.8872
	V	0.0179	3.586	....	3.679	3.794	3.907	4.018	4.180	4.443
125	*U*	315.40	1108.1	....	1115.3	1124.2	1132.9	1141.4	1153.9	1174.1
(344.35)	*H*	315.62	1191.1	....	1200.4	1212.0	1223.3	1234.4	1250.6	1276.9
	S	0.4959	1.5845	....	1.5960	1.6100	1.6233	1.6360	1.6541	1.6823
	V	0.0180	3.454	....	3.527	3.639	3.749	3.856	4.013	4.267
130	*U*	318.52	1108.6	....	1114.5	1123.5	1132.3	1140.9	1153.4	1173.7
(347.33)	*H*	318.95	1191.7	....	1199.4	1211.1	1222.5	1233.6	1249.9	1276.4
	S	0.4998	1.5813	....	1.5907	1.6048	1.6182	1.6310	1.6493	1.6775
	V	0.0160	3.332	....	3.387	3.496	3.602	3.706	3.856	4.104
135	*U*	321.55	1109.1	....	1113.7	1122.8	1131.7	1140.3	1152.9	1173.3
(350.23)	*H*	322.00	1192.4	....	1198.3	1210.1	1221.6	1232.9	1249.3	1275.8
	S	0.5035	1.5762	....	1.5855	1.5997	1.6133	1.6262	1.6446	1.6730
	V	0.0180	3.219	....	3.257	3.363	3.466	3.567	3.714	3.953
140	*U*	324.49	1109.6	....	1112.9	1122.1	1131.0	1139.7	1152.4	1172.9
(353.04)	*H*	324.96	1193.0	....	1197.2	1209.2	1220.8	1232.1	1248.7	1275.3
	S	0.5071	1.5752	....	1.5804	1.5948	1.6085	1.6215	1.6400	1.6686
	V	0.0181	3.113	....	3.135	3.239	3.339	3.437	3.580	3.812
145	*U*	327.36	1110.0	....	1112.0	1121.3	1130.4	1139.1	1151.9	1172.6
(355.77)	*H*	327.84	1193.5	....	1196.1	1208.2	1220.0	1231.4	1246.0	1274.8
	S	0.5107	1.5723	....	1.5755	1.5901	1.6039	1.6170	1.6356	1.6643
	V	0.0181	3.014	....	3.022	3.123	3.221	3.316	3.455	3.680
150	*U*	330.15	1110.4	....	1111.2	1120.6	1129.7	1136.6	1151.4	1172.2
(358.43)	*H*	330.65	1194.1	....	1195.1	1207.3	1219.1	1230.6	1247.4	1274.3
	S	0.5141	1.5695	....	1.5707	1.5854	1.5993	1.6126	1.6313	1.6602
	V	0.0181	2.921	....	....	3.014	3.110	3.203	3.339	3.557
155	*U*	332.87	1110.6	....	....	1119.6	1129.0	1138.0	1150.9	1171.8
(361.02)	*H*	333.39	1194.6	....	....	1206.3	1218.2	1229.8	1246.7	1273.8
	S	0.5174	1.5668	....	....	1.5809	1.5949	1.6083	1.6271	1.6561
	V	0.0182	2.834	....	....	2.913	3.006	3.097	3.229	3.441
160	*U*	335.53	1111.2	....	....	1119.1	1128.4	1137.4	1150.4	1171.4
(363.55)	*H*	336.07	1195.1	....	....	1205.3	1217.4	1229.1	1246.0	1273.3
	S	0.5206	1.5641	....	....	1.5764	1.5906	1.6041	1.6231	1.6522

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 600	700	800	900	1000	1100	1200
	V	0.0176	5.471	7.794	8.560	9.319	10.08	10.83	11.58	12.33
80	U	281.89	1102.1	1215.5	1253.8	1292.5	1332.0	1372.3	1413.4	1455.4
(312.04)	H	282.15	1183.1	1330.9	1380.5	1430.5	1481.1	1532.6	1584.9	1638.0
	S	0.4534	1.6208	1.7842	1.8289	1.8702	1.9089	1.9454	1.9800	2.0131
	V	0.0176	5.167	7.330	8.052	8.768	9.480	10.19	10.90	11.60
85	U	286.24	1102.9	1215.3	1253.6	1292.4	1331.9	1372.2	1413.3	1455.4
(316.26)	H	286.52	1184.2	1330.6	1380.2	1430.3	1481.0	1532.4	1584.7	1637.9
	S	0.4590	1.6159	1.7772	1.8220	1.8634	19021	1.9386	1.9733	2.0063
	V	0.0177	4.895	6.917	7.600	8.277	8.950	9.621	10.29	10.96
90	U	290.40	1103.7	1215.0	1253.4	1292.2	1331.7	1372.0	1413.2	1455.3
(320.28)	H	290.69	1185.3	1330.2	1380.0	1430.1	1480.8	1532.3	1584.6	1837.8
	S	0.4643	1.6113	1.7707	1.8156	1.8570	1.8957	1.9323	1.9669	2.0000
	V	0.0177	4.651	6.548	7.196	7.838	8.477	9.113	9.747	10.38
95	U	294.38	1104.5	1214.8	1253.2	1292.1	1331.6	1371.9	1413.1	1455.2
(324.13)	H	294.70	1186.2	1329.9	1379.7	1429.9	1480.6	1532.1	1584.5	1637.7
	S	0.4694	1.6069	1.7645	1.8094	1.8509	1.8897	1.9262	1.9609	1.9940
	V	0.0177	4.431	6.216	6.833	7.443	8.050	8.655	9.258	9.860
100	U	298.21	1105.2	1214.5	1253.0	1291.9	1331.5	1371.8	1413.0	1455.1
(327.82)	H	298.54	1187.2	1329.6	1379.5	1429.7	1480.4	1532.0	1584.4	1637.6
	S	0.4743	1.6027	1.7586	1.8036	1.8451	1.8839	1.9205	1.9552	1.9883
	V	0.0178	4.231	5.915	6.504	7.086	7.665	8.241	8.816	9.389
105	U	301.89	1105.8	1214.3	1252.8	1291.8	1331.3	1371.7	1412.9	1455.0
(331.37)	H	302.24	1188.0	1329.2	1379.2	1429.4	1480.3	1531.8	1584.2	1637.5
	S	0.4790	1.5988	1.7530	1.7981	1.8396	1.8785	1.9151	1.9498	1.9828
	V	0.0178	4.048	5.642	6.205	6.761	7.314	7.865	8.413	8.961
110	U	305.44	1106.5	1214.0	1252.7	1291.6	1331.2	1371.6	1412.8	1455.0
(334.79)	H	305.80	1188.9	1328.9	1378.9	1429.2	1480.1	1531.7	1584.1	1637.4
	S	0.4834	1.5950	1.7476	1.7928	1.8344	1.8732	1.9099	1.9446	1.9777
	V	0.0179	3.881	5.392	5.932	6.465	6.994	7.521	8.046	8.570
115	U	308.87	1107.0	1213.8	1252.5	1291.5	1331.1	1371.5	1412.8	1454.9
(338.08)	H	309.25	1189.6	1328.6	1378.7	1429.0	1479.9	1531.6	1584.0	1637.2
	S	0.4877	1.5913	1.7425	1.7877	1.8294	1.8682	1.9049	1.9396	1.9727

	V	0.0179	3.728	5.164	5.681	6.193	6.701	7.206	7.710	8.212
120	*U*	312.19	1107.6	1213.5	1252.3	1291.3	1331.0	1371.4	1412.7	1454.8
(341.27)	*H*	312.58	1190.4	1328.2	1378.4	1428.8	1479.8	1531.4	1583.9	1637.1
	s	0.4919	1.5879	1.7376	1.7829	1.8246	1.8635	1.9001	1.9349	1.9680
	V	0.0179	3.586	4.953	5.451	5.943	6.431	6.916	7.400	7.882
125	*U*	315.40	1108.1	1213.3	1252.1	1291.2	1330.8	1371.3	1412.6	1454.7
(344.35)	*H*	315.82	1191.1	1327.9	1378.2	1428.6	1479.6	1531.3	1583.7	1637.0
	S	0.4959	1.5845	1.7328	1.7782	1.8199	1.8589	1.8955	1.9303	1.9634
	V	0.0180	3.454	4.759	5.238	5.712	6.181	6.649	7.114	7.578
130	*U*	318.52	1108.6	1213.0	1251.9	1291.0	1330.7	1371.2	1412.5	1454.6
(347.33)	*H*	318.95	1191.7	1327.5	1377.9	1428.4	1479.4	1531.1	1583.6	1636.9
	S	0.4998	1.5813	1.7283	17737	1.8155	1.8545	1.8911	1.9259	1.9591
	V	0.0180	3.332	4.579	5.042	5.496	5.951	6.401	6.849	7.296
135	*U*	321.55	1109.1	1212.6	1251.7	1290.9	1330.8	1371.1	1412.4	1454.5
(350.23)	*H*	322.00	1192.4	1327.2	1377.7	1428.2	1479.2	1531.0	1583.5	1636.8
	S	0.5035	1.5782	1.7239	1.7694	1.8112	1.8502	1.8869	1.9217	1.9548
	V	0.0180	3.219	4.412	4.859	5.299	5.736	6.171	6.604	7.035
140	*U*	324.49	1109.6	1212.5	12515	1290.7	1330.5	1371.0	1412.3	1454.5
(353.04)	*H*	324.96	1193.0	1326.8	1377.4	1428.0	1479.1	1530.8	1583.4	1636.7
	S	0.5071	1.5752	1.7196	1.7652	1.8071	1.8461	1.8828	1.9176	1.9508
	V	0.0181	3.113	4.258	4.689	5.115	5.537	5.957	6.375	6.791
145	*U*	327.36	1110.0	1212.3	1251.3	1290.6	1330.3	1370.9	1412.2	1454.4
(355.77)	*H*	327.84	1193.5	1326.5	1377.1	1427.8	1478.9	1530.7	1583.2	1636.6
	S	0.5107	1.5723	1.7155	1.7612	1.8031	1.8421	1.8789	1.9137	1.9469
	V	0.0181	3.014	4.111	4.530	4.942	5.351	5.757	6.161	6.564
150	*U*	330.15	1110.4	1212.0	12511	1290.4	1330.2	1370.7	1412.1	1454.3
(358.43)	*H*	330.65	1194.1	1326.1	1376.9	1427.6	1478.7	1530.5	1583.1	1636.5
	S	0.5141	1.5695	1.7115	17573	1.7992	1.8383	1.8751	1.9099	1.9431
	V	0.0181	2.921	3.975	4.381	4.781	5.177	5.570	5.961	6.352
155	*U*	332.87	1110.8	1211.8	12510	1290.3	1330.1	1370.6	1412.0	1454.2
(361.02)	*H*	333.39	1194.6	1325.8	1376.6	1427.4	1478.6	1530.4	1583.0	1636.4
	S	0.5174	1.5668	1.7077	1.7535	1.7955	1.8346	1.8714	1.9062	1.9394
	V	0.0182	2.834	3.848	4.242	4.629	5.013	5.395	5.774	6.152
160	*U*	335.53	1111.2	1211.5	1250.8	1290.1	1330.0	1370.5	1411.9	1454.1
(363.55)	*H*	336.07	1195.1	1325.4	1378.4	1427.2	1478.4	1530.3	1582.9	1636.3
	S	0.5206	1.5641	1.7039	1.7499	1.7919	1.8310	1.8678	1.9027	1.9359

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 400	420	440	460	480	500	550
165 (366.02)	V	0.0182	2.751	2.908	2.997	3.083	3.168	3.251	3.333	3.533
	U	338.12	1111.6	1127.7	1136.8	1145.6	1154.2	1162.7	1171.0	1191.3
	H	338.68	1195.6	1216.5	1228.3	1239.7	1251.0	1261.9	1272.8	1299.2
	S	0.5238	1.5616	1.5864	1.6000	1.6129	1.6252	1.6370	1.6484	1.6753
170 (368.42)	V	0.0182	2.674	2.816	2.903	2.987	3.070	3.151	3.231	3.425
	U	340.66	1111.9	1127.0	1136.2	1145.1	1153.7	1162.3	1170.6	1191.0
	H	341.24	1196.0	1215.6	1227.5	1239.0	1250.3	1261.4	1272.2	1298.8
	S	0.5269	1.5591	1.5823	1.5960	1.6090	1.6214	1.6333	1.6447	1.6717
175 (370.77)	V	0.0182	2.601	2.729	2.814	2.897	2.977	3.056	3.134	3.324
	U	343.15	1112.2	1126.3	1135.6	1144.5	1153.3	1161.8	1170.2	1190.7
	H	343.74	1196.4	1214.7	1226.7	1238.3	1249.7	1260.8	1271.7	1298.4
	S	0.5299	1.5567	1.5783	1.5921	1.6051	1.6176	1.6296	1.6411	1.6682
180 (373.08)	V	0.0183	2.531	2.647	2.730	2.811	2.890	2.967	3.043	3.229
	U	345.58	1112.5	1125.6	1134.9	1144.0	1152.8	1161.4	1169.8	1190.4
	H	346.19	1196.9	1213.8	1225.9	1237.6	1249.0	1260.2	1271.2	1297.9
	S	0.5328	1.5543	1.5743	1.5882	1.6014	1.6140	1.6260	1.6376	1.6647
184 (375.33)	V	0.0183	2.465	2.570	2.651	2.730	2.807	2.883	2.957	3.138
	U	347.96	1112.8	1124.9	1134.3	1143.4	1152.3	1160.9	1169.4	1190.1
	H	348.58	1197.2	1212.9	1225.1	1236.9	1248.4	1259.6	1270.7	1297.5
	S	0.5356	1.5520	1.5705	1.5845	1.5978	1.6104	1.6225	1.6341	1.6614
190 (377.53)	V	0.0183	2.403	2.496	2.576	2.654	2.729	2.803	2.876	3.052
	U	350.29	1113.1	1124.2	1133.7	1142.9	1151.8	1160.5	1169.0	1189.8
	H	350.94	1197.6	1212.0	1224.3	1236.2	1247.7	1259.0	1270.1	1297.1
	S	0.5384	1.5498	1.5667	1.5808	1.5942	1.6069	1.6191	1.6307	1.6581
195 (379.69)	V	0.0184	2.344	2.426	2.505	2.581	2.655	2.727	2.798	2.971
	U	352.58	1113.4	1123.5	1133.1	1142.3	1151.3	1160.0	1168.6	1189.4
	H	353.24	1198.0	1211.1	1223.4	1235.4	1247.1	1258.4	1269.6	1296.6
	S	0.5412	1.5476	1.5630	1.5772	1.5907	1.6035	1.6157	1.6274	1.6549
200 (381.80)	V	0.0184	2.287	2.360	2.437	2.511	2.584	2.655	2.725	2.894
	U	354.82	1113.7	1122.8	1132.4	1141.7	1150.8	1159.6	1168.2	1189.1
	H	355.51	1198.3	1210.1	1222.6	1234.7	1246.4	1257.9	1269.0	1296.2
	S	0.5438	1.5454	1.5593	1.5737	1.5872	1.6001	1.6124	1.6242	1.6518

	V	0.0184	2.233	2.297	2.372	2.446	2.517	2.587	2.655	2.820
205	U	357.03	1113.9	1122.1	1131.8	1141.2	1150.3	1159.1	1167.8	1188.8
(383.88)	H	357.73	1198.7	1209.2	1221.8	1234.0	1245.8	1257.3	1266.5	1295.8
	s	0.5465	1.5434	1.5557	1.5702	1.5839	1.5969	1.6092	1.6211	1.6488
	V	0.0184	2.182	2.238	2.311	2.383	2.453	2.521	2.588	2.750
210	U	359.20	1114.2	1121.3	1131.2	1140.6	1149.8	1158.7	1167.4	1188.5
(365.92)	H	359.91	1199.0	1208.2	1221.0	1233.2	1245.1	1256.7	1268.0	1295.3
	S	0.5490	1.5413	1.5522	1.5888	1.5806	1.5936	1.6061	1.6180	1.6458
	V	0.0185	2.133	2.179	2.252	2.323	2.392	2.459	2.524	2.884
215	U	381.32	1114.4	1120.6	1130.5	1140.0	1149.3	1156.2	1167.0	1188.1
(387.91)	H	362.06	1199.3	1207.3	1220.1	1232.5	1244.4	1256.0	1287.4	1294.9
	S	0.5515	1.5393	1.5487	1.5834	1.5773	1.5905	1.6030	1.6149	1.8429
	V	0.0185	2.086	2.124	2.196	2.286	2.333	2.399	2.464	2.620
220	U	383.41	1114.8	1119.9	1129.9	1139.5	1148.7	1157.8	1186.6	1187.8
(389.88)	H	364.17	1199.6	1206.3	1219.3	1231.7	1243.7	1255.4	1266.9	1294.5
	S	0.5540	1.5374	1.5453	1.5601	1.5741	1.5873	1.5999	1.8120	1.6400
	V	0.0185	2.041	2.071	2.143	2.211	2.278	2.342	2.406	2.559
225	U	365.47	1114.9	1119.1	1129.2	1138.9	1148.2	1157.3	1188.1	1187.5
(391.80)	H	368.24	1199.9	1205.4	1218.4	1230.9	1243.1	1254.8	1266.3	1294.0
	S	0.5564	1.5354	1.5419	1.5569	1.5710	1.5843	1.5969	1.6090	1.6372
	V	0.0185	1.9985	2.021	2.091	2.159	2.224	2.288	2.350	2.501
230	U	387.49	1115.1	1118.4	1128.5	1138.3	1147.7	1156.8	1165.7	1187.2
(393.70)	H	368.28	1200.1	1204.4	1217.5	1230.2	1242.4	1254.2	1265.7	1293.6
	S	0.5588	1.5336	1.5385	1.5537	1.5679	1.5813	1.5940	1.6062	1.6344
	V	0.0186	1.9573	1.973	2.042	2.109	2.173	2.236	2.297	2.445
235	U	369.48	1115.3	1137.6	1127.9	1137.7	1147.2	1156.4	1165.3	1186.8
(395.56)	H	370.29	1200.4	1203.4	1216.7	1229.4	1241.7	1253.6	1265.2	1293.1
	S	0.5611	1.5317	1.5353	1.5505	1.5648	1.5783	1.5911	1.6033	1.6317
	V	0.0186	1.9177	1.927	1.995	2.061	2.124	2.186	2.246	2.391
240	U	371.45	1115.5	1116.8	1127.2	1137.1	1146.6	1155.9	1164.9	1186.5
(397.39)	H	372.27	1200.8	1202.4	1215.8	1228.6	1241.0	1253.0	1264.6	1292.7
	S	0.5634	1.5299	1.5320	1.5474	1.5618	1.5754	1.5883	1.6006	1.8291
	V	0.0186	1.8797	1.882	1.950	2.015	2.077	2.136	2.197	2.340
245	U	373.38	1115.6	1116.1	1126.5	1136.5	1146.1	1155.4	1164.4	1186.2
(399.19)	H	374.22	1200.9	1201.4	1214.9	1227.8	1240.3	1252.3	1264.1	1292.3
	S	0.5657	1.5281	1.5288	1.5443	1.5588	1.5725	1.5655	1.5978	1.6265

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	600	700	800	900	1000	1100	1200
				TEMPERATURA: t °F						
	V	0.0182	2.751	3.728	4.111	4.487	4.860	5.230	5.598	5.965
165	U	338.12	1111.6	í211.3	1250.6	1289.9	1329.8	1370.4	1411.8	1454.1
(366.02)	H	338.68	1195.6	1325.1	1376.1	1427.0	1478.2	1530.1	1582.7	1636.2
	S	0.5238	1.5616	1.7003	1.7463	1.7884	1.8275	1.8643	1.8992	1.9324
	V	0.0182	2.674	3.616	3.988	4.354	4.715	5.075	5.432	5.789
170	U	340.66	1111.9	1211.0	1250.4	1289.8	1329.7	1370.3	1411.7	1454.0
(368.42)	H	341.24	1196.0	1324.7	1375.8	1428.8	1478.0	1530.0	1582.6	1636.1
	S	0.5269	1.5591	1.6968	1.7428	1.7850	1.8241	1.8610	1.8959	1.9291
	V	0.0182	2.601	3.510	3.872	4.227	4.579	4.929	5.276	5.623
175	U	343.15	1112.2	1210.7	1250.2	1289.6	1329.6	1370.2	1411.6	1453.9
(370.77)	H	343.74	1196.4	1324.4	1375.6	1426.5	1477.9	1529.8	1582.5	1636.0
	S	0.5299	1.5587	1.6933	1.7395	1.7816	1.8208	1.8577	1.8926	1.9258
	V	0.0163	2.531	3.409	3.762	4.108	4.451	4.791	5.129	5.468
180	U	345.58	1112.5	1210.5	1250.0	1289.5	1329.4	1370.1	1411.5	1453.8
(373.08)	H	346.19	1196.9	1324.0	1375.3	1426.3	1477.7	1529.7	1582.4	1635.9
	S	0.5328	1.5543	1.6900	1.7362	1.7784	1.8176	1.8545	1.8894	1.9227
	V	0.0183	2.465	3.314	3.658	3.996	4.329	4.660	4.989	5.317
185	U	347.96	1112.8	1210.2	1249.8	1289.3	1329.3	1370.0	1411.4	1453.7
(375.33)	H	348.58	1197.2	1323.7	1375.1	1426.1	1477.5	1529.5	1582.3	1635.8
	S	0.5356	1.5520	1.6867	1.7330	1.7753	1.8145	1.8514	1.8864	1.9196
	V	0.0183	2.403	3.225	3.560	3.889	4.214	4.536	4.857	5.177
190	U	350.29	1113.1	1209.9	1249.6	1289.2	1329.2	1369.9	1411.3	1453.7
(377.53)	H	350.94	1197.6	1323.3	1374.8	1425.9	1477.4	1529.4	1582.1	1635.7
	S	0.5384	1.5498	1.8835	1.7299	1.7722	1.8115	1.8484	1.8834	1.9166
	V	0.0184	2.344	3.139	3.467	3.788	4.105	4.419	4.732	5.043
195	U	352.58	1113.4	1209.7	1249.4	1289.0	1329.1	1369.8	1411.3	1453.6
(379.69)	H	353.24	1198.0	1323.0	1374.5	1425.7	1477.2	1529.2	1582.0	1635.6
	S	0.5412	1.5476	1.6804	1.7269	1.7692	1.8085	1.8455	1.8804	1.9137
	V	0.0184	2.287	3.058	3.378	3.891	4.001	4.308	4.613	4.916
200	U	354.82	1113.7	1209.4	1249.2	1288.9	1328.9	1369.7	1411.2	1453.5
(381.80)	H	355.51	1198.3	1322.8	1374.3	1425.5	1477.0	1529.1	1581.9	1635.4
	S	0.5438	1.5454	1.6773	1.7239	1.7663	1.8057	1.8428	1.8776	1.9109

	V	0.0164	2.233	2.981	3.294	3.600	3.902	4.202	4.499	4.796
205	U	357.03	1113.9	1209.2	1249.0	1266.7	1328.6	1369.6	1411.1	1453.4
(383.88)	H	357.73	1198.7	1322.3	1374.0	1425.3	1476.8	1528.9	1581.8	1635.3
	S	0.5465	1.5434	1.6744	1.7210	1.7635	1.8028	1.8398	1.8748	1.9081
	V	0.0184	2.182	2.908	3.214	3.513	3.808	4.101	4.392	4.681
210	U	359.20	1114.2	1208.9	1248.8	1288.6	1328.7	1369.4	1411.0	1453.3
(365.92)	H	359.91	1199.0	1321.9	1373.7	1425.1	1476.7	1528.8	1581.6	1635.2
	S	0.5490	1.5413	1.8715	1.7182	1.7607	1.8001	1.8371	1.8721	1.9054
	V	0.0185	2.133	2.836	3.137	3.430	3.718	4.004	4.289	4.572
215	U	361.32	1114.4	1208.6	1248.7	1288.4	1328.6	1369.3	1410.9	1453.2
(387.91)	H	362.06	1199.3	1321.5	1373.5	1424.9	1476.5	1528.7	1581.5	1635.1
	S	0.5515	1.5393	1.6686	1.7155	1.7580	1.7974	1.8344	1.8694	1.9028
	V	0.0185	2.086	2.771	3.064	3.350	3.633	3.912	4.190	4.467
220	U	363.41	1114.6	1208.4	1248.5	1288.3	1328.4	1389.2	1410.8	1453.2
(389.88)	H	364.17	1199.6	1321.2	1373.2	1424.7	1478.3	1528.5	1581.4	1635.0
	S	0.5540	1.5374	1.6658	1.7128	1.7553	1.7948	1.8318	1.8668	1.9002
	V	0.0185	2.041	2.707	2.994	3.275	3.551	3.825	4.097	4.367
225	U	365.47	1114.9	1208.1	1248.3	1288.1	1328.3	1369.1	1410.7	1453.1
(391.80)	H	366.24	1199.9	1320.8	1372.9	1424.5	1476.1	1528.4	1581.3	1634.9
	S	0.5564	1.5354	1.6831	1.7101	1.7527	1.7922	1.8293	1.8643	1.8977
	V	0.0185	1.9984	2.646	2.928	3.202	3.473	3.741	4.007	4.272
230	U	367.49	1115.1	1207.8	1248.1	1286.0	1328.2	1369.0	1410.6	1453.0
(393.70)	H	368.28	1200.1	1320.4	1372.7	1424.2	1476.0	1528.2	1581.1	1634.8
	S	0.5588	1.5336	1.6604	1.7075	1.7502	i.7897	1.8268	1.8618	1.8952
	V	0.0186	1.9573	2.588	2.864	3.133	3.396	3.660	3.921	4.180
235	U	369.48	1115.3	1207.6	1247.9	1287.8	1328.0	1388.9	1410.5	1452.9
(395.56)	H	370.29	1200.4	1320.1	1372.4	1424.0	1475.8	1528.1	1581.0	1634.7
	S	0.5611	1.5317	1.6578	1.7050	1.7477	1.7872	1.8243	1.8594	1.8928
	V	0.0188	1.9177	2.532	2.802	3.066	3.328	3.583	3.839	4.093
240	U	371.45	1115.5	1207.3	1247.7	1287.7	1327.9	1368.6	1410.4	1452.8
(397.39)	H	372.27	1200.6	1319.7	1372.1	1423.8	1475.6	1527.9	1580.9	1634.6
	S	0.5634	1.5299	1.8552	1.7025	1.7452	1.7848	1.8219	1.8570	1.8904
	V	0.0166	1.8797	2.478	2.744	3.002	3.257	*3.509*	3.760	4.009
245	U	373.38	1115.6	1207.0	1247.5	1287.5	1327.8	1388.7	1410.3	1452.8
(399.19)	H	374.22	1200.9	1319.4	1371.9	1423.6	1475.5	1527.8	1580.8	1834.5
	S	0.5657	1.5281	1.6527	1.7000	1.7428	1.7824	1.8196	1.8547	1.8881

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 420	440	480	480	500	520	550
250	V	0.0187	1.6432	1.907	1.970	2.032	2.092	2.150	2.207	2.291
(400.97)	U	375.28	1115.8	1125.8	1135.9	1145.8	1154.9	1164.0	1172.9	1185.8
	H	378.14	1201.1	1214.0	1227.1	1239.8	1251.7	1283.5	1275.0	1291.8
	S	0.5879	1.5284	1.5413	1.5559	1.5897	1.5627	1.5951	1.6070	1.8239
255	V	0.0187	1.8060	1.885	1.928	1.989	2.046	2.105	2.181	2.244
(402.72)	U	377.15	1118.0	1125.1	1135.3	1145.0	1154.5	1183.8	1172.5	1185.5
	H	378.04	1201.3	1213.1	1228.3	1238.9	1251.1	1282.9	1274.5	1291.4
	S	0.5701	1.5247	1.5383	1.5530	1.5669	1.5600	1.5925	1.8044	1.8214
280	V	0.0187	1.7742	1.825	1.887	1.947	2.005	2.082	2.117	2.198
(404.44)	U	379.00	1118.2	1124.5	1134.7	1144.5	1154.0	1183.1	1172.1	1185.1
	H	379.90	1201.5	1212.2	1225.5	1238.2	1250.4	1282.4	1274.0	1290.9
	S	0.5722	1.5230	1.5353	1.5502	1.5642	1.5774	1.5899	1.8019	1.8189
285	V	0.0187	1.7418	1.788	1.848	1.907	1.964	2.020	2.075	2.154
(408.13)	U	380.83	1118.3	1123.8	1134.1	1144.0	1153.5	1182.7	1171.7	1164.8
	H	381.74	1201.7	1211.3	1224.7	1237.5	1249.8	1281.8	1273.4	1290.4
	s	0.5743	1.5214	1.5324	1.6474	1.5814	1.5747	1.5873	1.5993	1.8185
270	V	0.0188	1.7101	1.749	1.810	1.888	1.925	1.980	2.034	2.112
(407.80)	U	362.82	1118.5	1123.1	1133.5	1143.4	1153.0	1182.3	1171.3	1164.5
	H	383.58	1201.9	1210.4	1223.9	1238.7	1249.2	1281.2	1272.9	1290.0
	S	0.5764	1.5197	1.5295	1.5448	1.5588	1.5721	1.5848	1.5989	1.8140
275	V	0.0188	1.8798	1.713	1.773	1.831	1.887	1.941	1.994	2.071
(409.45)	U	364.40	1118.8	1122.3	1132.8	1142.9	1152.5	1181.8	1170.9	1164.1
	H	385.35	1202.1	1209.5	1223.1	1238.0	1248.5	1260.8	1272.4	1289.5
	S	0.5784	1.5181	1.5288	1.5419	1.5561	1.5698	1.5823	1.5944	1.8117
280	V	0.0188	1.6505	1.878	1.738	1.795	1.850	1.904	1.958	2.032
(411.07)	U	388.15	1118.7	1121.8	1132.2	1142.3	1152.0	1181.4	1170.5	1183.8
	H	367.12	1202.3	1208.8	1222.2	1235.3	1247.9	1280.0	1271.9	1289.1
	S	0.5805	1.5188	1.5236	1.5391	1.5535	1.5870	1.5798	1.5920	1.8093
285	V	0.0188	1.8222	1.845	1.704	1.780	1.815	1.888	1.919	1.994
(412.87)	U	387.88	1118.9	1120.9	1131.8	1141.7	1151.5	1180.9	1170.1	1183.4
	H	368.87	1202.4	1207.8	1221.4	1234.8	1247.2	1259.4	1271.3	1288.8
	S	0.5824	1.5150	1.5210	1.5385	1.5509	1.5845	1.5774	1.5897	1.8070

290	*V*	0.0188	1.5948	1.612	1.671	1.727	1.780	1.833	1.884	1.958
	U	389.59	1117.0	1120.2	1130.9	1141.2	1151.0	1160.5	1169.7	1183.1
(414.25)	*H*	390.60	1202.6	1206.7	1220.6	1233.8	1246.6	1258.9	1270.8	1288.1
	S	0.5644	1.5135	1.5182	1.5338	1.5484	1.5621	1.5750	1.5873	1.6048
295	*V*	0.0189	1.5684	1.581	1.639	1.694	1.747	1.799	1.849	1.922
	U	391.27	1117.1	1119.5	1130.3	1140.6	1150.5	1160.0	1169.3	1182.7
(415.81)	*H*	392.30	1202.7	1205.6	1219.7	1233.1	1245.9	1258.3	1270.2	1287.7
	S	0.5863	1.5120	1.5155	1.5312	1.5458	1.5596	1.5726	1.5850	1.6025
300	*V*	0.0169	1.5427	1.551	1.608	1.663	1.715	1.766	1.816	1.888
	U	392.94	1117.2	1116.7	1129.6	1140.0	1150.0	1159.6	1168.9	1182.4
(417.35)	*H*	393.99	1202.9	1204.8	1218.9	1232.3	1245.2	1257.7	1269.7	1287.2
	S	0.5882	1.5105	1.5127	1.5286	1.5433	1.5572	1.5703	1.5827	1.6003
310	*V*	0.0189	1.4939		1.549	1.603	1.655	1.704	1.753	1.823
	U	396.21	1117.5	...	1128.3	1138.9	1149.0	1158.7	1168.1	1181.7
(420.36)	*H*	397.30	1203.2	...	1217.2	1230.8	1243.9	1256.5	1266.6	1286.3
	S	0.5920	1.5076	...	1.5234	1.5384	1.5525	1.5657	1.5782	1.5960
320	*V*	0.0190	1.4480	...	1.494	1.547	1.597	1.646	1.694	1.762
	U	399.41	1117.7	...	1127.0	1137.7	1147.9	1157.8	1167.2	1181.0
(423.31)	*H*	400.53	1203.4	...	1215.5	1229.3	1242.5	1255.2	1267.5	1285.3
	S	0.5956	1.5048	...	1.5184	1.5336	1.5478	1.5612	1.5739	1.5918
330	*V*	0.0190	1.4048	...	1.442	1.494	1.544	1.591	1.638	1.705
	U	402.53	1117.8	...	1125.7	1136.6	1146.9	1156.8	1166.4	1180.2
(426.18)	*H*	403.70	1203.6		1213.8	1227.8	1241.2	1254.0	1266.4	1284.4
	S	0.5991	1.5021	...	1.5134	1.5289	1.5433	1.5568	1.5696	1.5876
340	*V*	0.0191	1.3640		1.393	1.444	1.493	1.540	1.585	1.651
	U	405.60	1118.0	...	1124.3	1135.4	1145.8	1155.9	1165.6	1179.5
(428.96)	*H*	406.80	1203.6	...	1212.0	1226.2	1239.8	1252.6	1265.3	1283.4
	S	0.6026	1.4994	...	1.5066	1.5242	1.5368	1.5525	1.5654	1.5836
350	*V*	0.0191	1.3255	...	1.347	1.397	1.445	1.491	1.536	1.600
	U	408.59	1118.1	...	1123.0	1134.2	1144.8	1154.9	1164.7	1176.8
(431.73)	*H*	409.83	1204.0	...	1210.2	1224.7	1238.4	1251.5	1264.2	1282.4
	S	0.6059	1.4966	...	1.5038	1.5197	1.5344	1.5483	1.5613	1.5797
360	*V*	0.0192	1.2891	...	1.303	1.353	1.400	1.445	1.489	1.552
	U	411.53	1116.3	...	1121.6	1132.9	1143.7	1154.0	1163.9	1176.1
(434.41)	*H*	412.61	1204.1	...	1208.4	1223.1	1237.0	1250.3	1263.1	1281.5
	S	0.6092	1.4943	...	1.4990	1.5152	1.5301	1.5441	1.5573	1.5758

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap sat.	TEMPERATURA: t °F 600	700	800	900	1000	1100	1200
	V	0.0167	1.8432	2.426	2.687	2.941	3.191	3.438	3.684	3.928
250	U	375.28	1115.8	1206.7	1247.3	1267.3	1327.7	1366.6	1410.2	1452.7
(400.97)	H	376.14	1201.1	1319.0	1371.6	1423.4	1475.3	1527.6	1580.8	1634.4
	S	0.5679	1.5264	1.6502	1.6976	1.7405	1.7801	1.8173	1.8524	1.8858
	V	0.0187	1.8080	2.377	2.633	2.882	3.127	3.370	3.611	3.850
255	U	377.15	1116.0	1206.5	1247.1	1287.2	1327.5	1368.5	1410.1	1452.6
(402.72)	H	376.04	1201.3	1318.6	1371.3	1423.2	1475.1	1527.5	1580.5	1634.3
	S	0.5701	1.5247	1.6477	1.6953	1.7382	1.7778	1.6150	1.8502	1.8836
	V	0.0167	1.7742	2.329	2.581	2.826	3.066	3.304	3.541	3.776
260	U	379.00	1116.2	1206.2	1246.9	1267.0	1327.4	1366.4	1410.0	1452.5
(404.44)	H	379.90	1201.5	1318.2	1371.1	1423.0	1474.9	1527.3	1580.4	1634.2
	S	0.5722	1.5230	1.6453	1.6930	1.7359	1.7756	1.6128	1.8480	1.8614
	V	0.0167	1.7416	2.283	2.531	2.771	3.007	3.241	3.473	3.704
265	U	380.63	1116.3	1205.9	1246.7	1286.9	1327.3	1368.2	1409.9	1452.4
(406.13)	H	381.74	1201.7	1317.9	1370.8	1422.8	1474.8	1527.2	1580.3	1634.1
	S	0.5743	1.5214	1.6430	1.6907	1.7337	1.7734	1.8106	1.6458	1.8792
	V	0.0188	1.7101	2.239	2.482	2.719	2.951	3.181	3.408	3.835
270	U	382.62	1116.5	1205.6	1246.5	1286.7	1327.2	1368.1	1409.8	1452.3
(407.80)	H	383.56	1201.9	1317.5	1370.5	1422.6	1474.6	1527.0	1580.1	1634.0
	S	0.5764	1.5197	1.6406	1.6805	1.7315	1.7713	1.8085	1.8437	1.0771
	V	0.0188	1.6796	2.196	2.436	2.666	2.896	3.122	3.346	3.568
275	U	384.40	1116.6	1205.4	1246.3	1286.6	1327.0	1368.0	1409.8	1452.3
(409.45)	H	385.35	1202.1	1317.1	1370.3	1422.4	1474.4	1526.9	1580.0	1633.9
	S	0.5784	1.5181	1.8384	1.6863	1.7294	1.7691	1.8064	1.6416	1.8750
	V	0.0188	1.8505	2.155	2.391	2.619	2.844	3.066	3.266	3.504
260	U	386.15	1116.7	1205.1	1246.1	1286.4	1326.9	1367.9	1409.7	1452.2
(411.07)	H	387.12	1202.3	1318.8	1370.0	1422.1	1474.2	1526.8	1579.9	1633.8
	S	0.5805	1.5166	1.6361	1.6641	1.7273	1.7671	1.8043	1.8395	1.8730
	V	0.0188	1.6222	2.115	2.348	2.572	2.793	3.011	3.227	3.442
285	U	387.68	1116.9	1204.8	1245.9	1286.3	1326.6	1367.8	1409.6	1452.1
(412.67)	H	388.87	1202.4	1318.4	1369.7	1421.9	1474.1	1526.6	1579.6	1633.6
	S	0.5624	1.5150	1.6339	1.8820	1.7252	1.7650	1.8023	1.8375	1.8710

	V	0.0188	1.5948	2.077	2.306	2.527	2.744	2.958	3.171	3.382
290	*U*	389.59	1117.0	1204.5	1245.7	1286.1	1326.6	1367.7	1409.5	1452.0
(414.25)	*H*	390.60	1202.6	1316.0	1369.5	1421.7	1473.9	1526.5	1579.6	1633.5
	S	0.5844	1.5135	1.6317	1.6799	1.7232	1.7630	1.8003	1.8356	1.8690
	V	0.0189	1.5684	2.040	2.265	2.483	2.697	2.908	3.117	3.325
295	*U*	391.27	1117.1	1204.3	1245.5	1288.0	1326.5	13676	1409.4	1451.9
(415.81)	*H*	392.30	1202.7	1315.6	1369.2	1421.5	1473.7	1526.3	1579.5	1633.4
	S	0.5883	1.5120	1.6295	1.8779	1.7211	1.7610	1.7984	1.8336	1.8671
	V	0.0189	1.5427	2.004	2.226	2.441	2.651	2.859	3.064	3.269
300	*U*	392.94	1117.2	1204.0	1245.3	1285.8	1326.4	1367.5	1409.3	1451.9
(417.35)	*H*	393.99	1202.9	1315.2	1368.9	1421.3	1473.6	1526.2	1579.4	1633.3
	S	0.5882	1.5105	1.8274	1.6758	1.7192	1.7591	1.7964	1.8317	1.8652
	V	0.0189	1.4939	1.936	2.152	2.360	2.564	2.765	2.964	3.162
310	*U*	396.21	1117.5	1203.4	1244.9	1285.5	1326.1	1367.3	1409.1	1451.7
(420.36)	*H*	397.30	1203.2	1314.5	1368.4	1420.9	1473.2	1525.9	1579.2	1633.1
	S	0.5920	1.5076	1.6233	1.6719	1.7153	1.7553	1.7927	1.8280	1.8615
	V	0.0190	1.4480	1.873	2.082	2.284	2.482	2.677	2.871	3.063
320	*U*	399.41	1117.7	1202.8	1244.5	1285.2	1325.9	1367.0	1408.9	1451.5
(423.31)	*H*	400.53	1203.4	1313.7	1367.8	1420.4	1472.9	1525.6	1578.9	1632.9
	S	0.5956	1.5048	1.6192	1.6680	1.7118	1.7516	1.7890	1.8243	1.8579
	V	0.0190	1.4048	1.813	2.017	2.213	2.405	2.595	2.783	2.969
330	*U*	402.53	1117.8	1202.3	1244.1	1284.9	1325.6	1366.8	1408.7	1451.4
(426.18)	*H*	403.70	1203.6	1313.0	1387.3	1420.0	1472.5	1525.3	1578.7	1632.7
	S	0.5991	1.5021	1.6153	1.6643	1.7079	1.7480	1.7855	1.8208	1.8544
	V	0.0191	1.3640	1.756	1.955	2.146	2.333	2.518	2.700	2.881
340	*U*	405.60	1118.0	1201.7	1243.7	1284.6	1325.4	1366.6	1408.5	1451.2
(42838)	*H*	406.80	1203.8	1312.2	1366.7	1419.6	1472.2	1525.0	1578.4	18325
	S	0.6026	1.4994	1.6114	1.6606	1.7044	1.7445	1.7820	1.8174	1.8510
	V	0.0191	1.3255	1.703	1.897	2.083	2.265	2.444	2.622	2.798
350	*U*	408.59	1118.1	1201.1	1243.3	1284.2	1325.1	1368.4	1408.3	1451.0
(431.73)	*H*	409.83	1204.0	1311.4	1366.2	1419.2	1471.8	1524.7	1578.2	1632.3
	S	0.6059	1.4968	1.6077	1.6571	1.7009	1.7411	1.7787	1.8141	1.8477
	V	0.0192	1.2891	1.652	1.842	2.024	2.201	2.375	2.548	2.720
360	*U*	411.53	1118.3	1200.5	1242.9	1283.9	1324.8	1366.2	1408.2	1450.9
(434.41)	*H*	412.81	1204.1	1310.6	1365.6	1418.7	1471.5	1524.4	1577.9	1632.1
	S	0.6092	1.4943	1.6040	1.6536	1.6976	1.7379	1.7754	1.8109	1.8445

Tabla R4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	sat.	TEMPERATURA: t °F 460	480	500	520	540	560	580
	V	0.0192	1.2546	1.311	1.357	1.402	1.445	1.486	1.527	1.566
370	U	414.41	1118.4	1131.7	1142.6	1153.0	1163.0	1172.6	1182.0	1191.0
(437.04)	H	415.73	1204.3	1221.4	1235.5	1249.0	1261.9	1274.4	1286.5	1298.3
	S	0.6125	1.4918	1.5107	1.5259	1.5401	1.5534	1.5660	1.5780	1.5894
	V	0.0193	1.2218	1.271	1.317	1.361	1.403	1.444	1.483	1.522
380	U	417.24	1118.5	1130.4	1141.5	1152.0	1162.1	1171.8	1181.2	1190.4
(439.61)	H	418.59	1204.4	1219.8	1234.1	1247.7	1260.8	1273.3	1285.5	1297.4
	S	0.6156	1.4894	1.5063	1.5217	1.5360	1.5495	1.5622	1.5743	1.5858
	V	0.0193	1.1906	1.233	1.278	1.321	1.363	1.403	1.442	1.480
390	U	420.01	1118.6	1129.2	1140.4	1151.0	1161.2	1171.0	1180.5	1189.7
(442.13)	H	421.40	1204.5	1218.2	1232.6	1246.4	1259.6	1272.3	1284.6	1296.5
	S	0.6187	1.4870	1.5020	1.5176	1.5321	1.5457	1.5585	1.5707	1.5823
	V	0.0193	1.1610	1.197	1.242	1.284	1.325	1.364	1.403	1.440
400	U	422.74	1118.7	1127.9	1139.3	1150.0	1160.3	1170.2	1179.8	1189.1
(444.60)	H	424.17	1204.6	1216.5	1231.2	1245.1	1258.4	1271.2	1283.6	1295.7
	S	0.6217	1.4847	1.4978	1.5136	1.5282	1.5420	1.5549	1.5672	1.5789
	V	0.0194	1.1327	1.163	1.207	1.249	1.289	1.328	1.365	1.402
410	U	425.41	1118.7	1126.6	1138.1	1149.0	1159.4	1169.4	1179.1	1188.4
(447.02)	H	426.88	1204.7	1214.8	1229.7	1243.8	1257.2	1270.2	1282.7	1294.8
	S	0.6247	1.4825	1.4936	1.5096	1.5244	1.5383	1.5514	1.5637	1.5755
	V	0.0194	1.1057	1.130	1.173	1.215	1.254	1.293	1.330	1.366
420	U	428.05	1118.8	1125.3	1137.0	1148.0	1158.5	1168.6	1178.3	1187.8
(449.40)	H	429.56	1204.7	1213.1	1228.2	1242.4	1256.0	1269.1	1281.7	1293.9
	S	0.6276	1.4802	1.4894	1.5056	1.5206	1.5347	1.5479	1.5603	1.5722
	V	0.0195	1.0800	1.099	1.142	1.183	1.222	1.259	1.296	1.331
430	U	430.64	1118.8	1123.9	1135.8	1147.0	1157.6	1167.8	1177.6	1187.1
(451.74)	H	432.19	1204.8	1211.4	1226.6	1241.1	1254.8	1268.0	1280.7	1293.0
	S	0.6304	1.4781	1.4853	1.5017	1.5169	1.5311	1.5444	1.5570	1.5689
	V	0.0195	1.0554	1.069	1.111	1.152	1.190	1.227	1.263	1.298
440	U	433.19	1118.8	1122.6	1134.6	1145.9	1156.7	1167.0	1176.9	1186.4
(454.03)	H	434.77	1204.8	1209.6	1225.1	1239.7	1253.6	1266.9	1279.7	1292.1
	S	0.6332	1.4759	1.4812	1.4979	1.5132	1.5276	1.5410	1.5537	1.5657

450 (456.28)	*V*	0.0195	1.0318	1.040	1.082	1.122	1.160	1.197	1.232	1.266
	U	435.69	1116.9	1121.2	1133.4	1144.9	1155.8	1166.1	1176.1	1185.7
	H	437.32	1204.6	1207.8	1223.5	1238.3	1252.4	1265.8	1278.7	1291.2
	S	0.6360	1.4730	1.4771	1.4940	1.5096	1.5241	1.5377	1.5505	1.5626
460 (456.50)	*V*	0.0196	1.0092	1.012	1.054	1.094	1.132	1.168	1.203	1.236
	U	438.17	1118.9	1119.8	1132.2	1143.8	1154.8	1165.3	1175.4	1185.1
	H	439.83	1204.8	1206.0	1222.0	1236.9	1251.1	1264.7	1277.7	1290.3
	s	0.6387	1.4718	1.4731	1.4903	1.5060	1.5207	1.5344	1.5473	1.5595
470 (460.68)	*V*	0.0196	0.9876	....	1.028	1.067	1.104	1.140	1.174	1.207
	U	440.60	1118.9	....	1131.0	1142.8	1153.9	1164.5	1174.6	1184.4
	H	442.31	1204.8	....	1220.4	1235.5	1249.9	1263.6	1276.7	1289.4
	S	0.6413	1.4697	....	1.4865	1.5025	1.5173	1.5311	1.5441	1.5564
460 (462.82)	*V*	0.0197	0.9668	....	1.002	1.041	1.078	1.113	1.147	1.180
	U	443.00	1118.9	....	1129.8	1141.7	1152.9	1163.6	1173.8	1183.7
	H	444.75	1204.8	....	1218.8	1234.1	1248.6	1262.4	1275.7	1288.5
	s	0.6439	1.4677	....	1.4828	1.4990	1.5139	1.5279	1.5410	1.5534
490 (464.93)	*V*	0.0197	0.9468	....	0.9774	1.016	1.052	1.087	1.121	1.153
	U	445.36	1118.9	....	1128.5	1140.6	1151.9	1162.7	1173.1	1183.0
	H	447.15	1204.7	....	1217.1	1232.7	1247.4	1261.3	1274.7	1287.5
	S	0.6465	1.4658	....	1.4791	1.4955	1.5106	1.5247	1.5380	1.5504
500 (467.01)	*V*	0.0197	0.9276	....	0.9537	0.9919	1.028	1.062	1.095	1.127
	U	447.70	1118.8	....	1127.2	1139.5	1151.0	1161.9	1172.3	1182.3
	H	449.52	1204.7	....	1215.5	1231.2	1246.1	1260.2	1273.6	1286.6
	S	0.6490	1.4639	....	1.4755	1.4921	1.5074	1.5216	1.5349	1.5475
510 (469.05)	*V*	0.0198	0.9091	....	0.9310	0.9688	1.005	1.039	1.071	1.103
	U	450.00	1118.8	....	1126.0	1138.4	1150.0	1161.0	1171.5	1181.6
	H	451.07	1204.6	....	1213.8	1229.8	1244.8	1259.0	1272.6	1285.7
	S	0.6515	1.4620	....	1.4718	1.4886	1.5041	1.5185	1.5319	1.5446
520 (471.07)	*V*	0.0196	0.8914	....	0.9090	0.9466	0.9820	1.016	1.048	1.079
	U	452.27	1118.8	....	1124.7	1137.2	1149.0	1160.1	1170.7	1180.9
	H	454.16	1204.5	....	1212.1	1228.3	1243.5	1257.8	1271.5	1284.7
	S	0.6539	1.4601	....	1.4682	1.4853	1.5009	1.5154	1.5290	1.5418
530 (473.05)	*V*	0.0199	0.8742	....	0.8878	0.9252	0.9603	0.9937	1.026	1.056
	U	454.51	1118.7	....	1123.4	1136.1	1148.0	1159.2	1169.9	1180.1
	H	456.46	1204.5	....	1210.4	1226.8	1242.2	1256.7	1270.5	1283.8
	S	0.6564	1.4583	....	1.4646	1.4819	1.4977	1.5124	1.5261	1.5390

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 600	700	800	900	1000	1100	1200
	V	0.0192	1.2546	1.605	1.790	1.967	2.140	2.310	2.478	2.645
370	U	414.41	1116.4	1199.9	1242.5	1283.6	1324.6	1366.0	1408.0	1450.7
(437.04)	H	415.73	1204.3	1309.8	1365.1	1418.3	1471.1	1524.1	1577.7	1631.8
	S	0.6125	1.4918	1.6004	1.6503	1.6943	1.7346	1.7723	1.8077	1.8414
	V	0.0193	1.2218	1.560	1.741	1.914	2.082	2.248	2.412	2.575
380	U	417.24	1118.5	1199.3	1242.1	1283.3	1324.3	1365.7	1407.8	1450.6
(439.61)	H	418.59	1204.4	1309.0	1364.5	1417.9	1470.8	1523.8	1577.4	1631.6
	S	0.6156	1.4894	1.5969	1.8470	1.6911	1.7315	1.7692	1.8047	1.8384
	V	0.0193	1.1906	1.517	1.694	1.863	2.028	2.190	2.350	2.508
390	U	420.01	1118.6	1198.8	1241.7	1283.0	1324.1	1365.5	1407.6	1450.4
(442.13)	H	421.40	1204.5	1308.2	1364.0	1417.5	1470.4	1523.5	1577.2	1631.4
	S	0.6167	1.4670	1.5935	1.6437	1.6880	1.7285	1.7662	1.8017	1.8354
	V	0.0193	1.1610	1.476	1.650	1.815	1.976	2.134	2.290	2.445
400	U	422.74	1118.7	1198.2	1241.3	1282.7	1323.8	1365.3	1407.4	1450.2
(444.60)	H	424.17	1204.6	1307.4	1363.4	1417.0	1470.1	1523.3	1578.9	1631.2
	S	0.6217	1.4847	1.5901	1.6406	1.6850	1.7255	1.7632	1.7988	1.8325
	V	0.0194	1.1327	1.438	1.608	1.769	1.926	2.081	2.233	2.385
410	U	425.41	1118.7	1197.6	1240.8	1282.4	1323.6	1365.1	1407.2	1450.1
(447.02)	H	426.69	1204.7	1306.6	1362.8	1416.6	1469.7	1523.0	1576.7	1631.0
	S	0.6247	1.4825	1.5868	1.6375	1.6820	1.7226	1.7603	1.7959	1.8297
	V	0.0194	1.1057	1.401	1.568	1.726	1.879	2.030	2.180	2.327
420	U	428.05	1118.8	1196.9	1240.4	1282.0	1323.3	1364.9	1407.0	1449.9
(449.40)	H	429.56	1204.7	1305.8	1362.3	1416.2	1469.4	1522.7	1576.4	1630.8
	S	0.6276	1.4802	1.5835	1.6345	1.6791	1.7197	1.7575	1.7932	1.8269
	V	0.0195	1.0800	1.366	1.529	1.684	1.835	1.982	2.128	2.273
430	U	430.64	1118.8	1196.3	1240.0	1281.7	1323.0	1364.6	1406.8	1449.7
(451.74)	H	432.19	1204.8	1305.0	1361.7	1415.7	1469.0	1522.4	1576.2	1630.6
	S	0.6304	1.4781	1.5804	1.6315	1.6762	1.7169	1.7548	17904	1.8242
	V	0.0195	1.0554	1.332	1.493	1.644	1.792	1.936	2.079	2.220
	U	433.19	1118.8	1195.7	1239.6	1281.4	1322.8	1364.4	1406.6	1449.6
(454003)	H	434.77	1204.8	1304.2	1361.1	1415.3	1468.7	1522.1	1575.9	1630.4
	S	0.6332	1.4759	1.5772	1.6286	1.6734	1.7142	1.7521	1.7878	1.8216

	V	0.0195	1.0316	1.300	1.458	1.607	1.751	1.692	2.032	2.170
450	U	435.69	1118.9	1195.1	1239.2	1281.1	1322.5	1384.2	1406.5	1449.4
(456.28)	H	437.32	1204.8	1303.3	1360.6	1414.9	1468.3	1521.8	1575.7	1630.1
	S	0.6360	1.4736	1.5742	1.6258	1.6707	1.7115	1.7495	1.7852	1.8190
	V	0.0196	1.0092	1.269	1.424	1.570	1.712	1.850	1.987	2.123
460	U	436.17	1118.9	1194.5	1238.8	1280.8	1322.3	1364.0	1406.3	1449.3
(458.50)	H	439.83	1204.8	1302.5	1360.0	1414.4	1468.0	1521.5	1575.4	1629.9
	S	0.6387	1.4718	1.5711	1.6230	1.6680	1.7089	1.7469	1.7826	1.8165
	V	0.0196	0.9875	1.240	1.392	1.536	1.674	1.810	1.944	*2.077*
470	U	440.60	1118.9	1193.9	1238.3	1260.4	1322.0	1363.8	1406.1	1449.1
(460.68)	H	442.31	1204.8	1301.7	1359.4	1414.0	1467.6	1521.2	1575.2	1629.7
	S	0.6413	1.4697	1.5681	1.6202	1.6654	1.7064	1.7444	1.7802	1.8141
	V	0.0197	0.9668	1.211	1.361	1.502	1.638	1.772	1.903	*2.033*
480	U	443.00	1118.9	1193.2	1237.9	1280.1	1321.7	1363.5	1405.9	1448.9
(462.82)	H	444.75	1204.8	1300.6	1358.8	1413.6	1487.3	1520.9	1574.9	1629.5
	S	0.6439	1.4677	1.5652	1.6176	1.8826	1.7038	1.7419	1.7777	1.8116
	V	0.0197	0.9468	1.184	1.332	1.470	1.604	1.735	1.864	1.991
490	U	445.36	1118.9	1192.8	1237.5	1279.8	1321.5	1363.3	*1405.7*	*1448.8*
(464.93)	H	447.15	1204.7	1300.0	1358.3	1413.1	1466.9	1520.6	*1574.7*	1629.3
	S	0.6465	1.4858	1.5623	1.6149	1.6603	1.7014	1.7395	1.7753	1.8093
	V	0.0197	0.9276	1.158	1.304	1.440	1.571	1.699	1.826	1.951
500	U	447.70	1118.8	1192.0	1237.1	1279.5	1321.2	1363.1	*1405.5*	1446.6
(467.01)	H	449.52	1204.7	1299.1	1357.7	1412.7	1466.8	1520.3	1574.4	1829.1
	S	0.6490	1.4639	1.5595	1.6123	1.6578	1.6990	1.7371	1.7730	1.8069
	V	0.0198	0.9091	1.133	1.277	1.410	1.539	1.865	1.789	1.912
510	U	450.00	1118.8	1191.3	1236.6	1279.2	1321.0	1362.9	1405.3	*1448.4*
(469.05)	H	451.87	1204.6	1298.3	1357.1	1412.2	1466.2	1520.0	1574.2	1628.9
	S	0.6515	1.4620	1.5567	1.6097	1.6554	1.6966	1.7348	1.7707	1.8047
	V	0.0198	0.6914	1.109	1.250	1.382	1.509	1.632	*1.754*	*1.875*
520	U	452.27	1118.6	1190.7	1236.2	1278.8	1320.7	1362.7	1405.1	1448.3
(471.07)	H	454.18	1204.5	1297.4	1356.5	1411.8	1465.9	1519.7	1573.9	1628.7
	S	0.6539	1.4601	1.5539	1.6072	1.6530	1.6943	1.7325	1.7684	1.8024
	V	0.0199	0.8742	1.086	1.225	1.355	1.479	1.601	1.720	1.839
530	U	454.51	1118.7	1190.0	1235.8	1278.5	1320.4	1362.4	1404.9	1448.1
(473.05)	H	456.46	1204.5	1296.5	1355.9	1411.4	1465.5	1519.4	*1573.7*	1828.4
	S	0.6564	1.4563	1.5512	1.6047	1.6506	1.6920	1.7302	1.7662	1.8002

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 500	520	540	560	580	600	650
	V	0.0199	0.8577	0.9045	0.9394	0.9725	1.004	1.035	1.064	1.134
540	U	456.72	1118.7	1134.9	1147.0	1158.3	1169.1	1179.4	1189.4	1213.0
(475.01)	H	458.71	1204.4	1225.3	1240.8	1255.5	1269.4	1282.8	1295.7	1326.3
	S	0.6587	1.4565	1.4786	1.4946	1.5094	1.5232	1.5362	1.6464	1.5767
	V	0.0199	0.8418	0.8846	0.9192	0.9520	0.9833	1.013	1.042	1.112
550	U	458.91	1118.6	1133.8	1145.9	1157.4	1168.3	1178.7	1188.7	1212.4
(476.94)	H	460.94	1204.3	1223.8	1239.5	1254.3	1268.4	1281.8	1294.8	1325.6
	S	0.6611	1.4547	1.4753	1.4915	1.5064	1.5203	1.5334	1.5458	1.5742
	V	0.0200	0.8264	0.8653	0.6997	0.9322	0.9632	0.9930	1.022	1.090
560	U	461.07	1118.5	1132.6	1144.9	1156.5	1167.5	1178.0	1188.0	1211.9
(478.84)	H	463.14	1204.2	1222.2	1238.1	1253.1	1267.3	1280.9	1293.9	1324.9
	S	0.6634	1.4529	1.4720	1.4864	1.6035	1.5175	1.5307	1.5431	1.5717
	V	0.0200	0.8115	0.8467	0.8808	0.9131	0.9438	0.9733	1.002	1.069
570	U	463.20	1118.5	1131.4	1143.9	1155.6	1166.6	1177.2	1187.4	1211.4
(480.72)	H	465.32	1204.1	1220.7	1236.8	1251.9	1266.2	1279.9	1293.0	1324.2
	S	0.6657	1.4512	1.4687	1.4853	1.5005	1.5147	1.5280	1.5405	1.5693
	V	0.0201	0.7971	0.8287	0.8626	0.8946	0.9251	0.9542	0.9824	1.049
580	U	465.31	1118.4	1130.2	1142.6	1154.6	1165.6	176.5	1186.7	1210.8
(482.57)	H	467.47	1203.9	1219.1	1235.4	1250.7	1265.1	1278.9	1292.1	1323.4
	S	0.6679	1.4496	1.4654	1.4822	1.4976	1.5120	1.5264	1.5380	1.5668
	V	0.0201	0.7832	0.6112	0.8450	0.8768	0.9069	0.9356	0.9637	1.030
590	U	467.40	1118.3	1129.0	1141.7	1153.7	1186.0	1175.7	1166.0	1210.3
(484.40)	H	469.59	1203.8	1217.5	1234.0	1249.4	1264.0	1277.9	1291.2	1322.7
	S	0.6701	1.4478	1.4622	1.4792	1.4948	1.5092	1.5227	1.5354	1.5645
	V	0.0201	0.7697	0.7944	0.8279	0.8595	0.8894	0.9180	0.9456	1.011
600	U	469.46	1118.2	1127.7	1140.7	1152.8	1184.1	1175.0	1165.3	1209.8
(486.20)	H	471.70	1203.7	1215.9	1232.6	1246.2	1262.9	1276.9	1290.3	1322.0
	S	0.6723	1.4461	1.4590	1.4762	1.4919	1.5065	1.5201	1.6329	1.5621
	V	0.0202	0.7567	0.7780	0.8114	0.6427	0.8724	0.9008	0.9281	0.9927
610	U	471.50	1118.1	1126.5	1139.6	1151.8	1163.3	1174.2	1164.7	1209.2
(487.98)	H	473.78	1203.5	1214.3	1231.2	1246.9	1261.8	1275.9	1289.4	1321.3
	S	0.6745	1.4445	1.4558	1.4732	1.4891	1.5038	1.5175	1.5304	1.5598

	V	0.0202	0.7441	0.7821	0.7954	0.8285	0.8560	0.8841	0.9112	0.9751
620	U	473.52	1118.0	1125.2	1136.5	1150.8	1182.4	1173.5	1184.0	1208.7
(489.74)	H	475.84	1203.4	1212.7	1229.7	1245.7	1260.7	1274.9	1288.5	1320.5
	S	0.8788	1.4428	1.4526	1.4702	1.4883	1.5011	1.5150	1.5279	1.5575
	V	0.0202	0.7318	0.7487	0.7798	0.8108	0.8401	0.8660	0.8948	0.9580
	U	475.52	1117.9	1123.9	1137.4	1149.9	1161.6	1172.7	1183.3	1206.1
(49%)	H	477.68	1203.2	1211.0	1228.3	1244.4	1259.5	1273.9	1287.6	1319.8
	S	0.6787	1.4412	1.4494	1.4872	1.4835	1.4985	1.5124	1.5255	1.5552
	V	0.0203	0.7200	0.7318	0.7648	0.7958	0.8246	0.8523	0.8788	0.9415
640	U	477.49	1117.8	1122.7	1138.3	1148.9	1160.7	1171.9	1182.6	1207.6
(493.19)	H	479.89	1203.0	1209.3	1228.8	1243.1	1258.4	1272.8	1286.7	1319.1
	S	0.6808	1.4398	1.4462	1.4643	1.4807	1.4959	1.5099	1.5231	1.5530
	V	0.0203	0.7084	0.7173	0.7501	0.7808	0.8098	0.8371	0.8634	0.9254
650	U	479.45	1117.8	1121.3	1135.1	1147.9	1159.6	1171.1	1181.9	1207.0
(494.89)	H	481.89	1202.8	1207.8	1225.4	1241.8	1257.2	1271.8	1285.7	1318.3
	S	0.6828	1.4381	1.4430	1.4614	1.4780	1.4932	1.5074	1.5207	1.5507
	V	0.0204	0.6972	0.7031	0.7359	0.7664	0.7951	0.8224	0.8485	0.9098
660	U	481.38	1117.5	1120.0	1134.0	1148.9	1159.0	1170.3	1181.2	1208.5
(496.57)	H	483.87	1202.7	1205.9	1223.9	1240.5	1256.1	1270.8	1284.8	1317.6
	S	0.6849	1.4365	1.4399	1.4564	1.4752	1.4907	1.5049	1.5183	1.5465
	V	0.0204	0.6864	0.6894	0.7221	0.7525	0.7810	0.8080	0.8339	0.8947
870	U	483.30	1117.4	1118.7	1132.8	1145.9	1158.1	1169.6	1180.5	1205.9
(498.22)	H	485.83	1202.5	1204.2	1222.4	1239.2	1254.9	1269.7	1283.9	1318.8
	S	0.6869	1.4350	1.4387	1.4555	1.4725	1.4881	1.5025	1.5159	1.5463
	V	0.0204	0.6758	0.6760	0.7087	0.7389	0.7673	0.7941	0.6198	0.8801
680	U	485.20	1117.2	1117.3	1131.7	1144.9	1157.2	1168.8	1179.8	1205.3
(499.86)	H	487.77	1202.3	1202.4	1220.8	1237.9	1253.7	1268.7	1282.9	1316.1
	S	0.6889	1.4334	1.4338	1.4526	1.4698	1.4855	1.5000	1.5136	1.5442
	V	0.0205	0.6655	. . . . .	0.8956	0.7257	0.7539	0.7806	0.8061	0.6658
690	U	487.08	1117.1	. . . . . .	1130.5	1143.9	1158.3	1168.0	1179.0	1204.8
(501.48)	H	489.70	1202.1	. . . . . .	1219.3	1236.5	1252.5	1267.6	1282.0	1315.3
	S	0.6908	1.4319	. , ...	1.4497	1.4671	1.4830	1.4978	1.5113	1.5421
	V	0.0205	0.6556	. . . . .	0.6829	0.7129	0.7409	0.7675	0.7928	0.8520
700	U	488.95	1116.9	. . . . .	1129.3	1142.8	1155.4	1167.1	1178.3	1204.2
(503.08)	H	491.60	1201.8	. . . .	1217.8	1235.2	1251.3	1266.6	1281.0	1314.6
	S	0.8928	1.4304	. . . .	1.4468	1.4644	1.4805	1.4952	1.5090	1.5399

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 700	750	800	900	1000	1100	1200
540 (475.01)	V	0.0199	0.8577	1.201	1.266	1.328	1.451	1.570	1.688	1.804
	U	456.72	1118.7	1235.3	1257.0	1278.2	1320.2	1362.2	1404.8	1447.9
	H	458.71	1204.4	1355.3	1383.4	1410.9	1465.1	1519.1	1573.4	1628.2
	S	0.6587	1.4565	1.6023	1.6260	1.6483	1.6897	1.7280	1.7640	1.7981
550 (476.94)	V	0.0199	0.8418	1.178	1.241	1.303	1.424	1.541	1.657	1.771
	U	458.91	1118.6	1234.9	1256.6	1277.9	1319.9	1362.0	1404.6	1447.8
	H	460.94	1204.3	1354.7	1382.9	1410.5	1464.8	1518.9	1573.2	1628.0
	S	0.6611	1.4547	1.5999	1.6237	1.6460	1.6875	1.7259	1.7619	1.7959
560 (478.84)	V	0.0200	0.8264	1.155	1.218	1.279	1.397	1.513	1.627	1.739
	U	461.07	1118.5	1234.4	1256.2	1277.5	1319.6	1361.8	1404.4	1447.6
	H	463.14	12C+.2	1354.2	1382.4	1410.0	1464.4	1518.6	1572.9	1627.8
	S	0.6634	1.4529	1.5975	1.6214	1.6436	1.6853	1.7237	1.7598	1.7939
570 (480.72)	V	0.0200	0.8115	1.133	1.195	1.255	1.372	1.486	1.597	1.708
	U	463.20	1118.5	1234.0	1255.8	1277.2	1319.4	1361.6	1404.2	1447.5
	H	465.32	1204.1	1353.8	1381.9	1409.6	1464.1	1518.3	1572.7	1627.6
	S	0.6657	1.4612	1.5952	1.6191	1.6415	1.6832	1.7216	1.7577	1.7918
580 (482.57)	V	0.0201	0.7971	1.112	1.173	1.232	1.347	1.459	1.569	1.678
	U	465.31	1118.4	1233.6	1255.5	1276.9	1319.1	1361.3	1404.0	1447.3
	H	467.47	1203.9	1353.0	1381.4	1409.2	1463.7	1518.0	1572.4	1627.4
	S	0.6679	1.4495	1.5929	1.6169	1.6394	1.6611	1.7196	1.7556	1.7898
590 (484.40)	V	0.0201	0.7832	1.092	1.152	1.210	1.324	1.434	1.542	1.649
	U	467.40	1118.3	1233.1	1255.1	1276.5	1318.9	1361.1	1403.8	1447.1
	H	469.59	1203.8	1362.4	1380.9	1408.7	1463.4	1517.7	1572.2	1627.2
	S	0.6701	1.4478	1.5906	1.6147	1.6372	1.6790	1.7175	1.7536	1.7878
600 (486.20)	V	0.0201	0.7697	1.073	1.132	1.189	1.301	1.409	1.516	1.621
	U	469.46	1118.2	1232.7	1254.7	1276.2	1318.6	1360.9	1403.6	1447.0
	H	471.70	1203.7	1351.8	1380.4	1408.3	1463.0	1517.4	1571.9	1627.0
	S	0.8723	1.4461	1.5884	1.8125	1.8351	1.6769	1.7155	1.7517	1.7869
610 (487.98)	V	0.0202	0.7567	1.054	1.112	1.169	1.279	1.386	1.491	1.594
	U	471.50	1118.1	1232.2	1254.3	1275.9	1318.3	1360.7	1403.4	1446.8
	H	473.78	1203.5	1351.2	1379.9	1407.8	1462.7	1517.1	1571.7	1626.7
	S	0.6745	1.4445	1.5861	1.6104	1.6330	1.6749	1.7135	1.7497	1.7839

	V	0.0202	0.7441	1.035	1.093	1.149	1.257	1.363	1.466	1.568
620	U	473.52	1118.0	1231.8	1253.9	1275.6	1318.1	1360.5	1403.2	1446.6
(489.74)	H	475.84	1203.4	1350.6	1379.3	1407.4	1462.3	1516.8	1571.4	1626.5
	S	0.6766	1.4428	1.5839	1.6082	1.6310	1.6729	1.7116	1.7478	1.7820
	V	0.0202	0.7318	1.017	1.074	1.130	1.236	1.340	1.442	1.643
630	U	475.52	1117.9	1231.3	1253.6	1275.2	1317.8	1360.2	1403.1	1446.5
(491.48)	H	477.88	1203.2	1350.0	1378.8	1406.9	1461.9	1516.5	1571.2	1626.3
	S	0.6787	1.4412	1.5818	1.6062	1.6289	1.6710	1.7097	1.7459	1.7802
	V	0.0203	0.7200	1.000	1.056	1.111	1.216	1.319	1.419	1.518
840	U	477.49	1117.8	1230.9	1253.2	1274.9	1317.5	1360.0	1402.9	1446.3
(493.19)	H	479.89	1203.0	1349.3	1378.3	1406.5	1461.6	1516.2	1570.9	1626.1
	S	0.6808	1.4396	1.5797	1.6041	1.6269	1.6690	1.7078	1.7441	1.7783
	V	0.0203	0.7084	0.9835	1.039	1.093	1.197	1.298	1.397	1.494
650	U	479.45	1117.6	1230.4	1252.8	1274.6	1317.3	1359.8	1402.7	1446.1
(494.89)	H	481.89	1202.8	1348.7	1377.8	1406.0	1461.2	1515.9	1570.7	1625.9
	S	0.6828	1.4381	1.5775	1.6021	1.6249	1.6671	1.7059	1.7422	1.7765
	V	0.0204	0.6972	0.9673	1.022	1.075	1.178	1.278	1.375	1.471
660	U	481.38	1117.5	1230.0	1252.4	1274.2	1317.0	1359.6	1402.5	1446.0
(496.57)	H	483.87	1202.7	1348.1	1377.3	1405.6	1460.9	1515.6	1570.4	1625.7
	S	0.6849	1.4365	1.5755	1.6001	1.6230	1.6652	1.7041	1.7404	1.7748
	V	0.0204	0.6864	0.9516	1.006	1.058	1.160	1.258	1.354	1.449
670	U	483.30	1117.4	1229.5	1252.0	1273.9	1316.7	1359.3	1402.3	1445.8
(498.22)	H	485.83	1202.5	1347.5	1376.7	1405.1	1460.5	1515.3	1570.2	1625.5
	S	0.6869	1.4350	1.5734	1.5981	1.6211	1.6634	1.7023	1.7387	1.7730
	V	0.0204	0.6758	0.9364	0.9900	1.042	1.142	1.239	1.334	1.427
680	U	485.20	1117.2	1229.1	1251.6	1273.6	1316.5	1359.1	1402.1	1445.7
(499.86)	H	487.77	1202.3	1346.9	1376.2	1404.7	1460.2	1515.0	1569.9	1625.3
	S	0.6889	1.4334	1.5714	1.5981	1.6192	1.6616	1.7005	1.7369	1.7713
	V	0.0205	0.8655	0.9216	0.9746	1.026	1.125	1.220	1.314	1.406
690	U	487.08	1117.1	1228.6	1251.3	1273.2	1316.2	1358.9	1401.9	1445.5
(501.48)	H	489.70	1202.1	1346.3	1375.7	1404.2	1459.8	1514.7	1569.7	1625.0
	S	0.6908	1.4319	1.5693	1.5942	1.6173	1.6598	1.6987	1.7352	1.7696
	V	0.0205	0.6556	0.9072	0.9596	1.010	1.108	1.202	1.295	1.386
700	U	488.95	1116.9	1228.1	1250.9	1272.9	1315.9	1358.7	1401.7	1445.3
(503.08)	H	491.60	1201.8	1345.6	1375.2	1403.7	1459.4	1514.4	1569.4	1624.8
	S	0.6928	1.4304	1.5673	1.5923	1.6154	1.6580	1.6970	1.7335	1.7679

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 520	540	560	580	600	820	650
	V	0.0206	0.6318	0.6525	0.6823	0.7100	0.7362	0.7610	0.7848	0.8190
725	U	493.5	1116.5	1126.3	1140.2	1153.1	1165.1	1176.5	1187.3	1202.6
(507.01)	H	496.3	1201.3	1213.8	1231.7	1248.3	1263.9	1276.6	1292.6	1312.6
	S	0.6975	1.4268	1.4396	1.4576	1.4742	1.4893	1.5033	1.5164	1.5347
	V	0.0207	0.6095	0.6240	0.6536	0.6811	0.7069	0.7313	0.7547	0.7882
750	U	498.0	1116.1	1123.1	1137.5	1150.7	1163.0	1174.6	1185.6	1201.3
(510.84)	H	500.9	1200.7	1209.7	1228.2	1245.2	1281.1	1276.1	1290.4	1310.7
	S	0.7022	1.4232	1.4325	1.4511	1.4680	1.4635	1.4977	1.5111	1.5296
	V	0.0206	0.5886	0.5971	0.6267	0.6539	0.6794	0.7035	0.7265	0.7594
775	U	502.4	1115.6	1119.9	1134.7	1148.3	1160.9	1172.7	1183.9	1199.9
(514.57)	H	505.4	1200.1	1205.6	1224.6	1242.1	1258.3	1273.6	1268.1	1308.8
	S	0.7067	1.4197	1.4253	1.4446	1.4619	1.4777	1.4923	1.5058	1.5247
	V	0.0209	0.5690	0.5717	0.8013	0.6263	0.6536	0.6774	0.7000	0.7323
800	U	506.7	1115.2	1116.6	1131.9	1145.9	1158.8	1170.6	1182.2	1198.4
(518.21)	H	509.8	1199.4	1201.2	1220.9	1236.9	1255.5	1271.1	1285.9	1306.8
	S	0.7111	1.4163	1.4182	1.4381	1.4558	1.4720	1.4868	1.5007	1.5198
	V	0.0210	0.5505	....	0.5773	0.6042	0.6293	0.6628	0.8751	0.7069
825	U	510.9	1114.6	....	1129.0	1143.4	1156.8	1168.9	1180.5	1196.9
(521.78)	H	514.1	1198.7	....	1217.1	1235.6	1252.8	1266.5	1283.6	1304.8
	S	0.7155	1.4129	....	1.4315	1.4498	1.4884	1.4815	1.4956	1.5150
	V	0.0211	0.5330	......	0.5546	0.5815	0.8063	0.6298	0.6518	0.6829
850	U	515.1	1114.1	......	1126.0	1140.8	1154.3	1168.9	1178.7	1195.3
(525.24)	H	518.4	1198.0	....	1213.3	1232.2	1249.7	1265.9	1281.2	1302.8
	S	0.7197	1.4096	....	1.4250	1.4439	1.4808	1.4763	1.4906	1.5102
	V	0.0211	0.5165	....	0.5330	0.5599	0.5646	0.6077	0.6294	0.6602
875	U	519.2	1113.6	....	1123.0	1136.2	1152.0	1164.9	1176.9	1193.6
(528.63)	H	522.6	1197.2	....	1209.3	1228.8	1246.7	1263.3	1278.8	1300.7
	S	0.7238	1.4064	....	1.4185	1.4379	1.4553	1.4711	1.4856	1.5056
	V	0.0212	0.5009	....	0.5126	0.5394	0.5640	0.5869	0.6064	0.6368
900	U	523.2	1113.0	....	1119.8	1135.5	1149.7	1162.6	1175.1	1192.2
(531.95)	H	526.7	1196.4	....	1205.2	1225.3	1243.8	1280.8	1278.4	1298.6
	S	0.7279	1.4032	....	1.4120	1.4320	1.4498	1.4659	1.4807	1.5010

	V	0.0213	0.4881	....	0.4930	0.5200	0.5445	0.5672	0.5885	0.8186
925	U	527.1	1112.4	....	1116.5	1132.7	1147.3	1180.8	1173.2	1190.7
(535.21)	H	530.8	1195.6	....	1200.9	1221.7	1240.5	1257.8	1274.0	1298.6
	S	0.7319	1.4001	....	1.4054	1.4260	1.4443	1.4608	1.4759	1.4985
	V	0.0214	0.4721	....	0.4744	0.5014	0.5259	0.5485	0.5896	0.5993
950	U	531.0	1111.7	....	1113.2	1129.9	1144.9	1158.8	1171.4	1189.1
(538.39)	H	534.7	1194.7	....	1198.6	1218.0	1237.4	1255.1	1271.5	1294.4
	S	0.7358	1.3970	....	1.3988	1.4201	1.4389	1.4557	1.4711	1.4921
	V	0.0215	0.4587	....	....	0.4837	0.5062	0.5307	0.5517	0.5610
975	U	534.8	1111.1	....	....	1127.0	1142.4	1156.5	1189.5	1187.5
(541.52)	H	538.7	1193.8	....	....	1214.3	1234.1	1252.2	1269.0	1292.3
	s	0.7396	1.3940	....	....	1.4142	1.4335	1.4507	1.4664	1.4877
	V	0.0216	0.4460	....	....	0.4668	0.4913	***0.5137***	0.5346	0.5636
1000	U	538.8	1110.4	....	....	1124.0	1139.9	1154.3	1187.5	1185.8
(544.58)	H	542.6	1192.9	....	....	1210.4	1230.8	1249.3	1266.5	1290.1
	s	0.7434	1.3910	....	....	1.4082	1.4281	1.4457	1.4817	1.4833
	V	0.0217	0.4338	....	....	0.4506	0.4752	0.4975	0.5183	0.5471
1025	U	542.3	1109.7	....	....	1120.9	1137.3	1152.0	1165.8	1184.2
(547.58)	H	546.4	1192.0	....	....	1206.4	1227.4	1248.4	1263.9	1287.9
	S	0.7471	1.3880	....	....	1.4022	1.4227	1.4407	1.4571	1.4791
	V	0.0218	0.4222	....	....	0.4350	0.4597	0.4821	0.5027	0.5312
1050	U	545.9	1109.0	....	....	1117.8	1134.7	1149.8	1163.6	1182.5
(550.53)	H	550.1	1191.0	....	....	1202.3	1224.0	1243.4	1261.2	1285.7
	S	0.7507	1.3851	....	....	1.3962	1.4173	1.4358	1.4524	1.4748
	V	0.0219	0.4112	....	....	0.4200	0.4449	0.4673	0.4878	0.5181
1075	U	549.5	1108.3	....	....	1114.5	1131.9	1147.4	1161.5	1180.8
(553.43)	H	553.9	1190.1	....	....	1198.1	1220.4	1240.4	1258.8	1283.5
	S	0.7543	1.3822	....	....	1.3901	1.4118	1.4308	1.4479	1.4706
	V	0.0220	0.4006	....	....	0.4058	0.4307	0.4531	0.4735	0.5017
1100	U	553.1	1107.5	....	....	1111.2	1129.1	1145.1	1159.5	1179.1
(556.26)	H	557.5	1189.1	....	....	1193.7	1218.8	1237.3	1255.9	1281.2
	S	0.7578	1.3794	....	....	1.3840	1.4064	1.4259	1.4433	1.4664
	V	0.0220	0.3904	....	....	0.3917	0.4170	0.4394	0.4599	0.4879
1125	U	556.6	1106.8	....	....	1107.7	1126.3	1142.6	1157.4	1177.3
(559.07)	H	581.2	1188.0			1189.2	1213.1	1234.1	1253.1	1278.9
	S	0.7813	1.3788	:::::::	:::::::	1.3778	1.4009	1.4210	1.4387	1.4823

Tabla F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (Continuación)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t °F 700	750	800	900	1000	1100	1200
725 (507.01)	V	0.0206	0.6318	0.8729	0.9240	0.9732	1.068	1.159	1.249	1.337
	U	493.5	1116.5	1227.0	1249.9	1272.0	1315.3	1358.1	1401.3	1444.9
	H	496.3	1201.3	1344.1	1373.8	1402.6	1458.5	1513.7	1568.8	1624.3
	S	0.6975	1.4268	1.5624	1.5878	1.6109	1.6536	1.6927	1.7293	1.7638
750 (510.84)	V	0.0207	0.6095	0.8409	0.8907	0.9386	1.031	1.119	1.206	1.292
	U	498.0	1116.1	1225.8	1248.9	1271.2	1314.6	1357.6	1400.8	1444.5
	H	500.9	1200.7	1342.5	1372.5	1401.5	1457.6	1512.9	1568.2	1623.8
	S	0.7022	1.4232	1.5577	1.5830	1.6065	1.6494	1.6886	1.7252	1.7596
775 (514.57)	V	0.0208	0.5886	0.8109	0.8595	0.9062	0.9957	1.082	1.166	1.249
	U	502.4	1115.6	1224.6	1247.9	1270.3	1313.9	1357.0	1400.3	1444.1
	H	505.4	1200.1	1340.9	1371.2	1400.3	1456.7	1512.2	1567.6	1623.2
	S	0.7067	1.4197	1.5530	1.5788	1.6022	1.6453	1.6848	1.7213	1.7559
800 (518.21)	V	0.0209	0.5690	0.7828	0.8303	0.8759	0.9631	1.047	1.129	1.209
	U	506.7	1115.2	1223.4	1246.9	1269.5	1313.2	1356.4	1399.8	1443.7
	H	509.8	1199.4	1339.3	1369.8	1399.1	1455.8	1511.4	1586.9	1622.7
	S	0.7111	1.4163	1.5484	1.5742	1.5980	1.6413	1.6807	1.7175	1.7522
825 (521.76)	V	0.0210	0.5505	0.7564	0.8029	0.8473	0.9323	1.014	1.094	1.172
	U	510.9	1114.8	1222.2	1245.9	1268.6	1312.6	1355.9	1399.3	1443.3
	H	514.1	1198.7	1337.7	1368.5	1396.0	1454.9	1510.7	1566.3	1622.2
	S	0.7155	1.4129	1.5440	1.5700	1.5939	1.6374	1.6770	1.7138	1.7485
850 (525.24)	V	0.0211	0.5330	0.7315	0.7770	0.8205	0.9034	0.9830	1.061	1.137
	U	515.1	1114.1	1221.0	1244.9	1267.7	1311.9	1355.3	1398.9	1442.9
	H	518.4	1198.0	1336.0	1387.1	1396.8	1454.0	1510.0	1565.7	1821.6
	S	0.7197	1.4096	1.5396	1.5858	1.5899	1.8336	1.8733	1.7102	1.7450
875 (528.63)	V	0.0211	0.5165	0.7080	0.7526	0.7952	0.8762	0.9538	1.029	1.103
	U	519.2	1113.6	1219.7	1243.9	1266.9	1311.2	1354.8	1398.4	1442.5
	H	522.6	1197.2	1334.4	1365.7	1395.8	1453.1	1509.2	1565.1	1621.1
	S	0.7238	1.4064	1.5353	1.5618	1.5860	1.6299	1.8697	1.7067	1.7416
900 (531.95)	V	0.0212	0.5009	0.6858	0.7296	0.7713	0.8504	0.9262	0.9998	1.072
	U	523.2	1113.0	1218.5	1242.8	1266.0	1310.5	1354.2	1397.9	1442.0
	H	526.7	1196.4	1332.7	1364.3	1394.4	1452.2	1508.5	1564.4	1620.6
	S	0.7279	1.4032	1.5311	1.5578	1.5822	1.6263	1.6662	1.7033	1.7382

	V	0.0213	0.4381	0.8849	0.7079	0.7488	0.8281	0.9001	0.9719	1.042
925	U	527.1	1112.4	1217.2	1241.8	1285.1	1309.8	1353.8	1397.4	1441.8
(535.21)	H	530.8	1195.8	1331.0	1382.9	1393.2	1451.2	1507.7	1583.8	1820.0
	S	0.7319	1.4001	1.5289	1.5539	1.5784	1.8227	1.8828	1.7000	1.7349
	V	0.0214	0.4721	0.8449	0.8871	0.7272	0.8030	0.8753	0.9455	1.014
950	U	531.0	1111.7	1218.0	1240.7	1284.2	1309.1	1353.1	1397.0	1441.2
(538.39)	H	534.7	1194.7	1329.3	1381.5	1392.0	1450.3	1507.0	1583.2	1819.5
	S	0.7358	1.3970	1.5228	1.5500	1.5748	1.8193	1.8595	1.8987	1.7317
	V	0.0215	0.4587	0.8259	0.8875	0.7088	0.7811	0.8518	0.9204	0.9875
975	U	534.8	1111.1	1214.7	1239.7	1283.3	1308.5	1352.5	1398.5	1440.8
(541.52)	H	538.7	1193.8	1327.8	1380.1	1390.8	1449.4	1508.2	1582.5	1619.0
	S	0.7398	1.3940	1.5189	1.5483	1.5712	1.8159	1.8582	1.8938	1.7288
	V	0.0218	0.4480	0.8080	0.6489	0.8375	0.7803	0.8295	0.8988	0.9821
1000	U	538.8	1110.4	1213.4	1238.8	1282.4	1307.8	1351.9	1398.0	1440.4
(544.58)	H	542.8	1192.9	1325.9	1358.7	1389.8	1448.5	1505.4	1581.9	1818.4
	S	0.7434	1.3910	1.5149	1.5428	1.5877	1.8128	1.6530	1.8905	1.7258
	V	0.0217	0.4336	0.5909	0.8311	0.8890	0.7405	0.8083	0.8739	0.9360
1025	U	542.3	1109.7	1212.1	1237.5	1281.5	1307.1	1351.4	1395.5	1440.0
(547.58)	H	548.4	1192.0	1324.2	1357.3	1388.4	1447.5	1504.7	1561.3	1817.9
	S	0.7471	1.3880	1.5110	1.5389	1.5842	1.8094	1.8499	1.8874	1.7228
	V	0.0218	0.4222	0.5745	0.8142	0.8515	0.7218	0.7881	0.8524	0.9151
1050	U	545.9	1109.0	1210.8	1238.5	1280.8	1308.4	1350.8	1395.0	1439.8
(550.53)	H	550.1	1191.0	1322.4	1355.8	1387.2	1448.8	1503.9	1580.7	1817.4
	S	0.7507	1.3851	1.5072	1.5354	1.5808	1.8082	1.8489	1.8845	1.7197
	V	0.0219	0.4112	0.5589	0.5981	0.8348	0.7037	0.7888	0.8318	0.8932
1075	U	549.5	1108.3	1209.4	1235.4	1259.7	1305.7	1350.2	1394.8	1439.2
(553.43)	H	583.9	1190.1	1320.8	1354.4	1398.0	1445.7	1503.2	1580.0	1818.8
	S	0.7543	1.3822	1.5034	1.5319	1.5575	1.8031	1.8439	1.8818	1.7189
	V	0.0220	0.4008	0.5440	0.5828	0.8189	0.8885	0.7505	0.8121	0.8723
1100	U	553.1	1107.5	1208.1	1234.3	1258.8	1305.0	1349.7	1394.1	1439.7
(558.29)	H	557.5	1189.1	1318.8	1352.9	1384.7	1444.7	1502.4	1559.4	1818.3
	S	0.7578	1.3794	1.4998	1.5284	1.5542	1.8000	1.8410	1.8787	1.7141
	V	0.0220	0.3904	0.5298	0.5679	0.8035	0.8701	0.7329	0.7934	0.8523
1125	U	558.8	1108.8	1208.7	1233.2	1257.8	1304.3	1349.1	1393.8	1438.3
(559.07)	H	581.2	1188.0	1317.0	1351.4	1383.5	1443.8	1501.7	1558.8	1815.8
	S	0.7813	1.3788	1.4959	1.5250	1.5509	1.5970	1.8381	1.8759	1.7114

APÉNDICE G

MÉTODO UNIFAC

La ecuación UNIQUAC[1] trata a $g \equiv G^E/RT$ como constituida de dos partes aditivas, un término *combinatorio* g^C, para explicar el tamaño molecular y las diferencias de forma, y un término *residual* g^R (no es una propiedad residual según se ha definido en la sección 6.2) para explicar las interacciones moleculares:

$$g \equiv g^C + g^R \tag{G.1}$$

La función g^C contiene solamente parámetros de especies puras, mientras que la función g^R incorpora dos parámetros binarios para cada par de moléculas. Para un sistema de multicomponentes,

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \tag{G.2}$$

Y

$$g^R = -\sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) \tag{G.3}$$

en donde

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum x_j r_j} \tag{G.4}$$

[1] D. S. Abrams y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 21, pp. 116-128, 1975,

Y

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{G.5}$$

Los subíndices i identifican especies, yj es un índice ficticio; todas las adiciones se hacen sobre todas las especies. Note que $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$; sin embargo, cuando i = j, entonces $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$. En estas ecuaciones, r_i (un volumen molecular relativo) y q_i (un área superficial molecular relativa) son parámetros de especies puras. La influencia de la temperatura sobre g se introduce por medio de los parámetros de interacción τ_{ji} de la ecuación (G.3), los cuales son dependientes de la temperatura:

$$\tau_{ji} = \exp\frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \tag{G.6}$$

Los parámetros para la ecuación de UNIQUAC son, por consiguiente, valores de $(u_{ji} - u_{ii})$.

Al aplicar la ecuación (10.94) a la ecuación de UNIQUAC para g se encuentra una expresión para $\ln \gamma_{ig}$ [ecuaciones (G.l) a la (G. 3)]. El resultado se da mediante las ecuaciones siguientes:

$$\ln \gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \tag{G.7}$$

$$\ln\gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i\left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\frac{J_i}{L_i}\right) \tag{G.8}$$

Y

$$\ln\gamma_i^R = q_i\left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \tag{G.9}$$

en donde, además de las ecuaciones (G.5) y (G. 6),

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{G.10}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum q_j x_j} \tag{G.ll}$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \tag{6.12}$$

Tabla G.1: **Parámetros** de **subgrupo** de **EVL-UNIFAC**†

Grupo principal	Subgrupo	k	R_k	Q_k	Ejemplos de moléculas y sus grupos constituyentes	
1 "CH_2"	CH_3	1	0.9011	0.848	n-Butano:	$2CH_3$, $2CH_2$
	CH_2	2	0.6744	0.540	Isobutano:	$3CH_3$, $1CH$
	CH	3	0.4469	0.228	2,2-Dimetil-	
	C	4	0.2195	0.000	propano:	$4CH_3$, $1C$
3 "ACH" (AC = carbono aromático)	ACH	10	0.5313	0.400	Benceno:	6ACH
4 "$ACCH_2$"	$ACCH_3$	12	1.2663	0.968	Tolueno:	5ACH, $1ACCH_3$
	$ACCH_2$	13	1.0396	0.660	Etilbenceno:	$1CH_3$, 5ACH, $1ACCH_2$
5 "OH"	OH	15	1.0000	1.200	Etanol:	$1CH_3$, $1CH_2$, 1OH
7 "H_2O"	H_2O	17	0.9200	1.400	Agua:	$1H_2O$
9 "CH_2CO"	CH_3CO	19	1.6724	1.488	Acetona:	$1CH_3CO$, $1CH_3$
	CH_2CO	20	1.4457	1.180	3-Pentanona:	$2CH_3$, $1CH_2CO$, $1CH_2$
13 "CH_2O"	CH_3O	25	1.1450	1.088	Éter dimetílico:	$1CH_3$, $1CH_3O$
	CH_2O	26	0.9183	0.780	Éter dietílico:	$2CH_3$, $1CH_2$, $1CH_2O$
	CH-O	27	0.6908	0.468	Éter disopropílico:	$4CH_3$, 1CH, 1CH–O
15 "CNH"	CH_3NH	32	1.4337	1.244	Dimetilamina:	$1CH_3$, $1CH_3NH$
	CH_2NH	33	1.2070	0.936	Dietilamina:	$2CH_3$, $1CH_2$, $1CH_2NH$
	CHNH	34	0.9795	0.624	Disopropilamina:	$4CH_3$, 1CH, 1CHNH
19 "CCN"	CH_3CN	41	1.8701	1.724	Acetonitrilo:	$1CH_3CN$
	CH_2CN	42	1.6434	1.416	Propionitrilo:	$1CH_3$, $1CH_2CN$

†H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355. 1991.

De nuevo, el subíndice i identifica especies, y j y 1 son índices ficticios. Todas las adiciones son sobre todas las especies, y $\tau_{ij} = 1$ para $i = j$. Los valores para los parámetros $(u_{ij} - u_{jj})$ se encuentran por regresión de los datos de EVL binario, y se dan por Gmehling *et al.*[2]

El método UNIFAC para la estimación de los coeficientes de actividad[3] depende del concepto de que una mezcla líquida puede ser considerada como una solución de las unidades estructurales de las cuales están formadas las moléculas,

[2]J Gmehling, U. Onken y W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Serie;, vol. 1, partes 1-8, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1974-1990.

[3]Aa. Fredenslund, R. L. Jones y J. M. F'rausnitz, *AIChE J.*, vol. 21, pp. 1086-1099, 1975.

más que una solución de las moléculas mismas. Estas unidades estructurales se llaman *subgrupos* y algunas pocas de ellas se han enlistado en la segunda columna de la tabla G.1. Un índice, designado k, identifica cada subgrupo. El volumen relativo, R_k, y el área superficial relativa, Q_k, son propiedades de los subgrupos y su valor se ha enlistado en las columnas 4 y 5 de la tabla G.1. También se muestran (columnas 6 y 7) ejemplos de las composiciones de los subgrupos de las especies moleculares. Cuando es posible construir una molécula a partir de más de un conjunto de subgrupos, el conjunto que contiene el menor número de subgrupos *diferentes* es el conjunto correcto. La gran ventaja del método UNIFAC es que un número relativamente pequeño de subgrupos se combina para formar un número muy grande de moléculas.

Los coeficientes de actividad dependen no solamente de las propiedades de los subgrupos R_k y Q_k, sino también de las interacciones entre subgrupos. Aquí, se asignan subgrupos similares a un grupo principal, como se muestra en las primeras dos columnas de la tabla G.1. Las designaciones de grupos principales, por ejemplo "CH_2", "ACH", etc. solamente son descriptivas. Todos los subgrupos que corresponden al mismo grupo principal se consideran idénticos con respecto a las interacciones de grupo. Por consiguiente, los parámetros que caracterizan las interacciones de grupo se identifican con pares de grupos *principales*. Los valores a_{mk} de parámetros para unos pocos pares se dan en la tabla G.2

El método UNIFAC se basa en las ecuaciones UNIQUAC, para las cuales se dan los coeficientes de actividad en la ecuación (G.7). Cuando se aplican a una resolución de grupos, las ecuaciones (G.8) y (G.9) se escriben:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i\left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \qquad (G.13)$$

y

$$\ln \gamma_i^R = q_i\left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k}\right)\right] \qquad (G.14)$$

Aún están dadas las cantidades J_i y L_i por las ecuaciones (G.10) y (G.11). Además, se aplican las definiciones siguientes:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \qquad (G.15)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \qquad (G.16)$$

$$e_{ki} = \frac{\nu_k^{(i)} Q_k}{q_i} \qquad (G.17)$$

Tabla G.2: Parámetros de interacción de EVL-UNIFAC, a_{mk}, en kelvins†

	1	3	4	5	7	9	13	15	19
1 CH_2	0.00	61.13	76.50	986.50	1318.00	476.40	251.50	255.70	597.00
3 ACH	-11.12	0.00	167.00	636.10	903.80	25.77	32.14	122.80	212.50
4 $ACCH_2$	-69.70	-146.80	0.00	803.20	5 695.00	-52.10	213.10	-49.29	6 096.00
5 OH	156.40	89.60	25.82	0.00	353.50	84.00	28.06	42.70	6.712
7 H_2O	300.00	362.30	377.60	-229.10	0.00	-195.40	540.50	168.00	112.60
9 CH_2CO	26.76	140.10	365.80	164.50	472.50	0.00	-103.60	-174.20	481.70
13 CH_2O	83.36	52.13	65.69	237.70	-314.70	191.10	0.00	251.50	-18.51
15 CNH	65.33	-22.31	223.00	-150.00	-448.20	394.60	-56.08	0.00	147.10
19 CCN	24.82	-22.97	-138.40	185.40	242.80	-287.50	38.81	-108.50	0.00

†H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.

$$B_{ik} = \sum_m e_{mi}\tau_{mk} \qquad \text{(G.18)}$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \qquad \text{(G.19)}$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \qquad \text{(6.20)}$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \qquad \text{(G.21)}$$

El subíndice i identifica a las especies, y j es un índice ficticio que va sobre todas las especies. El subíndicelc identifica los subgrupos, ym es un índice ficticio que va sobre todos los subgrupos. La cantidad $\nu_k^{(i)}$ es el número de subgrupos del tipo k en una molécula de la especie i. El valor de los parámetros de los subgrupos R_k y Q_k, así como los parámetros a_{mk} de interacción del grupo se han tomado de tabulaciones de la bibliografía. Las tablas G. 1 y 6.2 muestran algunos valores de los parámetros; las designaciones numéricas de las tablas completas se conservan.*

Las ecuaciones para el método UNIFAC se presentan aquí en una forma conveniente para la programación en computadora. En el ejemplo siguiente utilizamos un conjunto de cálculos a mano para demostrar su aplicación.

Ejemplo 6.1 Para el sistema binario dietilamina(1)/n-heptano(2) a 308.15 K, encontrar γ_1 y γ_2 cuando $x_1 = 0.4$ y $x_2 = 0.6$.

SOLUCIÓN Los subgrupos comprendidos se indican por medio de las fórmulas químicas:

$$CH_3\text{–}CH_2NH\text{–}CH_2\text{–}CH_3(1)/CH_3\text{–}(CH_2)_5\text{–}CH_3(2)$$

En la tabla siguiente se presentan los subgrupos, sus números k de identificación, el valor de los parámetros R_k y Q_k (tomados de la tabla G.l) y los números de cada subgrupo en cada molécula:

	k	R_k	Q_k	$\nu_k^{(1)}$	$\nu_k^{(2)}$
CH_3	1	0.9011	0.848	2	2
CH_2	2	0.6744	0.540	1	5
CH_2NH	33	1.2070	0.936	1	0

[4]H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, *IEC Research*, vol. *30*, pp. 2352-2355, 1991.

De la ecuación (G.15),

$$r_1 = (2)(0.9011) + (1)(0.6744) + (1)(1.2070) = 3.6836$$

Similarmente.

$$r_2 = (2)(0.9011) + (5)(0.6744) = 5.1742$$

En la misma forma, mediante la ecuación (G.16),

$$q_1 = 3.1720 \qquad \text{y} \qquad q_2 = 4.3960$$

Los valores de r_i y q_i son de propiedades moleculares, independientemente de su composición.

Al sustituir los valores conocidos en la ecuación (G.17), se genera la tabla siguiente para e_{ki}:

	e_{ki}	
k	$i = 1$	$i = 2$
1	0.5347	0.3858
2	0.1702	0.6142
33	0.2951	0.0000

Los parámetros de interacción siguientes se encuentran a partir de la tabla G.2:

$$a_{1,1} = a_{1,2} = a_{2,1} = a_{2,2} = a_{33,33} = 0 \text{ K}$$

$$a_{1,33} = a_{2,33} = 255.7 \text{ K}$$

$$a_{33,1} = a_{33,2} = 65.33 \text{ K}$$

La sustitución de estos valores en la ecuación (G.21) con T = 308.15 K da

$$\tau_{1,1} = \tau_{1,2} = \tau_{2,1} = \tau_{2,2} = \tau_{33,33} = 1$$

$$\tau_{1,33} = \tau_{2,33} = 0.4361$$

$$\tau_{33,1} = \tau_{33,2} = 0.8090$$

La aplicación de la ecuación (G. 18) lleva a los valores de β_{ik} en la tabla siguiente:

	β_{ik}		
i	$k = 1$	$k = 2$	$k = 33$
1	0.9436	0.9436	0.6024
2	1.0000	1.0000	0.4360

La sustitución de estos resultados en la ecuación (G.19) produce:

$$\theta_1 = 0.4342 \qquad \theta_2 = 0.4700 \qquad \theta_{33} = 0.0958$$

y mediante la ecuación (G.20)

$$s_1 = 0.9817 \qquad s_2 = 0.9817 \qquad s_{33} = 0.4901$$

Ahora se pueden calcular los coeficientes de actividad. De la ecuación (G. 13),

$$\ln\gamma_1^C = -0.0213 \qquad \text{y} \qquad \ln\gamma_2^C = -0.0076$$

y por medio de la ecuación (G. 14),

$$\ln\gamma_1^R = 0.1463 \qquad \text{y} \qquad \ln\gamma_2^R = 0.0537$$

Finalmente, la ecuación (G.7) produce

$$\gamma_1 = 1.133 \qquad \text{y} \qquad \gamma_2 = 1.047$$

APÉNDICE H

MÉTODO DE NEWTON

El método de Newton es un procedimiento para la resolución numérica de ecuaciones algebraicas, aplicable a cualquier número M de tales ecuaciones expresadas como funciones de M variables.

Considere primero una ecuación simple $f(X) = 0$, en la cual $f(X)$ es una función de una variable única X. Nuestro objetivo es encontrar una raíz de la ecuación, es decir, el valor de X para el cual la función es cero. Una función simple se ilustra en la figura H.l; presenta una sola raíz en el punto en donde la curva cruza el eje de las X. Cuando no es posible resolver directamente para la raíz,[1] se emplea un procedimiento numérico, por ejemplo, el método de Newton.

La aplicación del método de Newton se ilustra en la figura H. 1. En la cercanía de un valor arbitrario $X = X_0$, la función $f(X)$ se puede aproximar mediante la línea tangente trazada a $X = X_0$. La ecuación de la línea tangente está dada por la relación lineal

$$g(X) = f(X_0) + \left[\frac{d\,f(X)}{dX}\right]_{X=X_0} (X - X_0)$$

en donde $g(X)$ es el valor de la ordenada en X, como se muestra en la figura H. 1, La raíz de esta ecuación se encuentra estableciendo g(X) = 0 y resolviendo para X; como se indica en la figura H.l, el valor es X_1. Como la función real no es lineal, ésta no es la raíz de $f(X)$. No obstante, queda más cerca de la raíz que el valor de partida X_0. La función f (X) ahora se aproxima mediante una segunda línea, trazada tangente a la curva en $X = X_1$, y se repite el procedimiento, llevando a una raíz para esta aproximación lineal a X_2, un valor aún más cercano a la raíz de $f(X)$. Esta raíz se puede aproximar tanto como se desee mediante una aproximación lineal sucesiva continuada de la función original. La fórmula general para la iteración es

[1] Por ejemplo, cuando $e^X + X^2 + 10 = 0$.

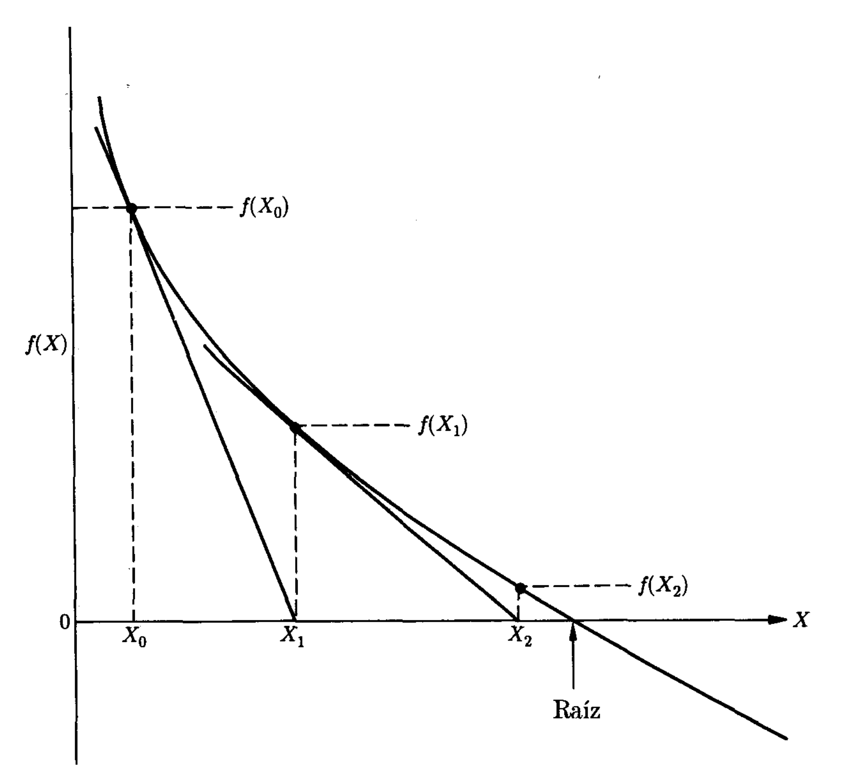


Figura H.1: Método de Newton aplicado a una función sencilla.

$$f(X_n) + \left[\frac{d\,f(X)}{dX}\right]_{\mathbf{x=x.}} \Delta X_n = 0 \qquad (H.1)$$

en donde

$$\Delta X_n \equiv X_{n+1} - X_n \quad \mathbf{o} \qquad X_{n+1} = X_n + \Delta X_n$$

La ecuación (H.1), escrita para iteraciones sucesivas ($n = 0, 1, 2, \ldots$), produce valores sucesivos de **A** X_n y valores sucesivos de $f(X_n)$. El proceso se inicia con un valor inicial X_0 y continúa hasta que **A** X_n o $f(X_n)$, se aproxima a cero dentro de una tolerancia prestablecida.

El método de Newton se amplía fácilmente a la resolución de ecuaciones simultáneas. Para el caso de dos ecuaciones en dos incógnitas, $f_I \equiv f_I(X_I, X_{II})$ y $f_{II} \equiv f_{II}(X_I, X_{II})$ representan dos funciones, los valores de las cuales dependen de las dos variables X_I y X_{II}. Nuestro objetivo es encontrar los valores de X_I y X_{II} para los cuales ambas funciones son cero. En analogía con la ecuación (H.1), se escribe

$$f_{\mathrm{I}} + \left(\frac{\partial f_{\mathrm{I}}}{\partial X_{\mathrm{I}}}\right)\Delta X_{\mathrm{I}} + \left(\frac{\partial f_{\mathrm{I}}}{\partial X_{\mathrm{II}}}\right)\Delta X_{\mathrm{II}} = 0 \qquad (H.2a)$$

$$f_{\mathrm{II}} + \left(\frac{\partial f_{\mathrm{II}}}{\partial X_{\mathrm{I}}}\right)\Delta X_{\mathrm{I}} + \left(\frac{\partial f_{\mathrm{II}}}{\partial X_{\mathrm{II}}}\right)\Delta X_{\mathrm{II}} = 0 \qquad (H.2b)$$

Estas ecuaciones difieren de la ecuación (H.l) en que la derivada simple se ha remplazado por dos derivadas parciales, que reflejan las razones de cambio de cada función con cada una de las dos variables. Para la iteración n, las dos funciones f_{I} y f_{II} y sus derivadas se evalúan a $X = X_n$ a partir de las expresiones dadas, y las ecuaciones (H.2a) y (H.2b) se resuelven simultáneamente para A X_{I} y A X_{II}. Estas son específicas para la iteración particular, y llevan a nuevos valores X_{I} y X_{II}, aplicables a la iteración siguiente:

$$X_{\mathrm{I}_{n+1}} = X_{\mathrm{I}_n} + \Delta X_{\mathrm{I}_n} \qquad \text{y} \qquad X_{\mathrm{II}_{n+1}} = X_{\mathrm{II}_n} + \Delta X_{\mathrm{II}_n}$$

El procedimiento de iteración basado en las ecuaciones (H.2) se inicia con valores iniciales para X_{I} y X_{II} y continúa hasta que los incrementos A X_{I_n} y A X_{II_n}, o los valores calculados de f_{I} y f_{II}, se aproximan a cero.

Las ecuaciones (H.2) se pueden generalizar para aplicarlas a un sistema de *M* ecuaciones en *M* incógnitas; el resultado para cada iteración es:

$$f_K + \sum_{J=\mathrm{I}}^{M}\left(\frac{\partial f_K}{\partial X_J}\right)\Delta X_J = 0 \quad (K = \mathrm{I}, \mathrm{II}, \ldots, M) \qquad (H.3)$$

con

$$X_{J_{n+1}} = X_{J_n} + \Delta X_{J_n} \qquad (\mathrm{J} = 1, \mathrm{II}, \ldots, \mathrm{M})$$

El método de Newton está bien adecuado a su aplicación en equilibrio de reacciones múltiples. Como una ilustración, se resuelven las ecuaciones (A) y (B) del ejemplo 15.12, para el caso de T = 1 000 K. A partir de estas ecuaciones con valores dados para K_a y K_b a 1000 K y con P/P° = 20, se encuentran las funciones:

$$fa = 4.0879\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2 + 4.0879\varepsilon_a\varepsilon_b + 0.2532\varepsilon_a - 0.0439\varepsilon_b - 0.1486 \qquad (A)$$

y

$$f_b = 1.12805\text{~;} + 2.12805\varepsilon_a\varepsilon_b - 0.12805\varepsilon_a + 0.3048\varepsilon_b - 0.4328 \qquad (B)$$

Las ecuaciones (H.2) se escriben aquí como

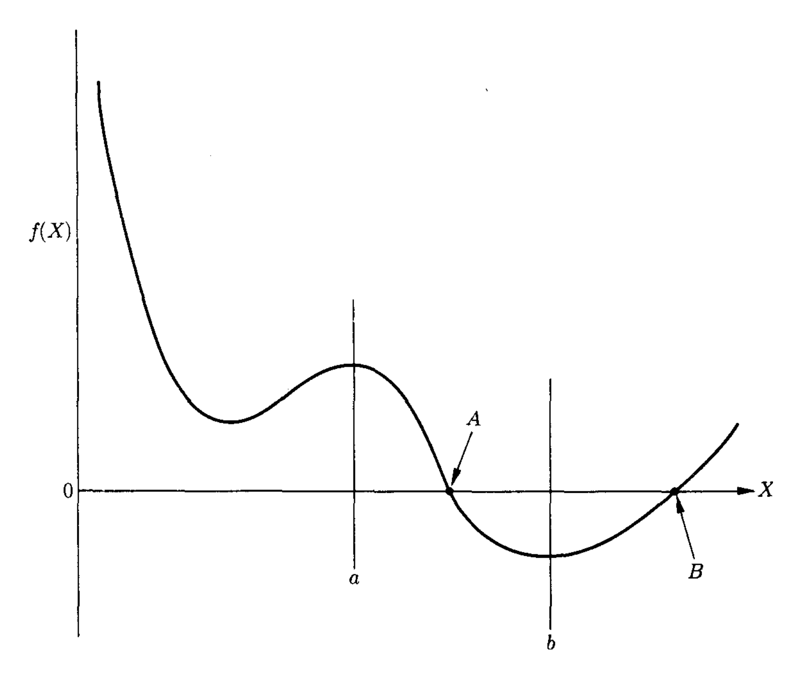


Figura H.2: Encontrando las raíces de una función que presenta extremos.

$$f_a + \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_a}\right)\Delta\varepsilon_a + \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_b}\right)\Delta\varepsilon_b = 0 \qquad (C)$$

$$f_b + \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_a}\right)\Delta\varepsilon_a + \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_b}\right)\Delta\varepsilon_b = 0 \qquad (D)$$

El procedimiento de resolución se inicia con una selección de los valores iniciales para ε_a y ε_b. Se obtienen valores numéricos para f_a y f_b, y para sus derivadas, a partir de las ecuaciones *(A)* y (B). La sustitución de estos valores en las ecuaciones (C) y (*D*) produce dos ecuaciones lineales, las cuales se resuelven con facilidad para las incógnitas $\Delta\varepsilon_a$ y $\Delta\varepsilon_b$. Estas dan nuevos valores de ε_a y ε_b con las cuales podemos llevar a cabo una segunda iteración. El proceso continúa hasta que $\Delta\varepsilon_a$ y $\Delta\varepsilon_b$ 0 f_a y f_b se aproximan a cero.

Si se ajustan&, $= 0.1$ y $\varepsilon_b = 0.7$ como valores iniciales ,[2] encontramos valores iniciales de f_a y f_b y sus derivadas a partir de las ecuaciones *(A) y (B):*

$$f_a = 0.6630 \qquad \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_a}\right) = 3.9230 \qquad \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_b}\right) = 1.7648$$

[2]Estos valores están dentro de los límites, $-0.5 \le \varepsilon_a \le 0.5$ y $0 \le \varepsilon_b \le 1.0$, anotado en el ejemplo 15.12.

$$f_b = 0.4695 \qquad \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_a}\right) = 1.3616 \qquad \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_b}\right) = 2.0956$$

Estos valores se sustituyen en las ecuaciones (C) y (D) para dar:

$$0.6630 + 3.9230\ \Delta\varepsilon_a + 1.7648\ \Delta\varepsilon_b = 0$$

$$0.4695 + 1.3616\ \Delta\varepsilon_a + 2.0956\ \Delta\varepsilon_b = 0$$

Los valores de los incrementos que satisfacen estas ecuaciones son

$$\Delta\varepsilon_a = -0.0962 \qquad \text{y} \qquad \Delta\varepsilon_b = -0.1614$$

a partir de los cuales,

$$\varepsilon_a = 0.1 - 0.0962 = 0.0038 \qquad \text{y} \qquad \varepsilon_b = 0.7 - 0.1614 = 0.5386$$

Estos valores son la base para una segunda iteración y el proceso continúa, dando resultados de la siguiente manera:

n	ε_a	ε_b	$\Delta\varepsilon_a$	$\Delta\varepsilon_b$
0	0.1000	0.7000	-0.0962	-0.1614
1	0.0038	0.5386	-0.0472	-0.0094
2	-0.0434	0.5292	-0.0071	0.0043
3	-0.0505	0.5335	-0.0001	0.0001
4	-0.0506	0.5336	0.0000	0.0000

La convergencia es claramente rápida: Más aún, cualesquiera valores iniciales razonables llevan a la convergencia en las mismas respuestas.

Los problemas de convergencia pueden surgir con el método de Newton cuando una o más de las funciones presentan extremos. Esto se ilustra para el caso de una ecuación sencilla en la figura H.2. La función tiene dos raíces, en los puntos A y B. Si el método de Newton se aplica con el valor inicial de X menor que a, un intervalo muy pequeño de valores de X producen convergencia en cada raíz, pero para la mayor parte de los valores no convergen y no se encuentra ninguna raíz. Con un valor inicial de X entre a y b, converge en la raíz A solamente si el valor está suficientemente cerca de A. Con un valor inicial de X a la derecha de b, converge en la raíz B. En casos como éste, se puede encontrar un valor inicial apropiado por ensayo, o mediante una gráfica de la función para determinar su comportamiento.

ÍNDICE DE NOMBRES

Abbott, M. M., 95, 369, 395, 409, 443
Abrams, D. S., 443, 832
Abusleme, J. A., 397
Adler, S. B., 108
Allawi, A. J., 593
Aly, F. A., 135
Amagat, E. H., 19
Arlt, W., 519, 583, 834

Barker, J. A., 440
Barr-David, F. H., 490,491,562
Bennett, C. O., 249
Berro, C., 475
Bird, R. B., 113,249, 256
Boltzmann, L., 196
Boublik, T., 225
Brown, I., 476

Carnot, N. L. S., 174
Chao, K. C., 95
Chase, M. W., Jr., 467
Clausius, R., 12
Compostizo, A., 420
Constantinou, L., 149
Cracknell, R. F., 634
Crespo Colin, A., 420
Curtiss, C. F!, 113

Dadyburjor, D. B., 565
Danner, R. P., 109, 135, 397
Daubert, T. E., 109, 135, 138, 145,149, í'25
de Azevedo, E. G., 101, 396, 469, 471
DeHoff, R. T., 601
DePriester, C. L., 565-567
de Santis, R., 537
Diaz Peña, M., 420
Dodge, B. F!, 562
Duhem, P.-M.-M., 367
Dymond, J. H., 121

Fahien, R. W., 249
Fredenslund, Aa., 443, 583, 834, 836, 837
Frenkel, M., 218
Freshwater, D. C., 473
Fried, V, 225

Gallagher, J. S., 347
Gani, R., 149
Gibbs, J. W., 39, 196
Gmehling, J., 443, 519, 532, 834, 836, 837
Goodwin, R. D., 220
Grande, B., 537
Creen, D., 138,145,230,269,347,349,352, 355, 715
Greenkorn, R. A., 108
Gubbins, K. E., 114, 633

Haar, L., 347
Hála, E., 225
Hansen, H. K., 834, 836, 837
Harriott, P., 269
Hashimoto, N., 627
Hayden, J. G., 397, 519
Haynes, W. M., 220
Hill, T. L., 618
Hirata, M., 621
Hirschfelder, J. O., 113
Hougen, 0. A., 108
Huheey, J. E., 406
Hurd, C. O., 228

Iomtev, M. B., 611

Jones, R. L., 443, 834
Joule, J. P., 21-22

Kabo, G. J., 218
Kay, W. B., 492
Kelley, K. K., 729, 730

Kesler, M. G., 101, 740
Kister, A. T., 441
Klüppel, M., 145
Knapp, H., 601
Kurihara, K., 473
Kwong, N. S., 93

Lammers, H. B., 306
Lammers, T. S., 306
Langhorst, R., 601
Langmuir, I., 619
Lee, B. I., 101, '740
Lee, L. L., 135
Lewis G. N., 380
Li, J., 632
Lichtenthaler, R. N., 101, 396, 469, 471
Lightfoot, E. N., 249
Lydersen, A. L., 108

McCabe, W. L., 269, 464
McCann, D. W., 397
McGrashan, M. L., 433
McQuarrie, D. A., 118, 143, 197, 198
Macedo, M. E. A., 583
Magnussen, T., 583
Maitland, G. C., 112
Majer; V., 145
margules, M., 432
Maripuri, V. C., 437
Marsh, K. N., 218
Mash, C. J., 561
Mato, F. A., 475
Matthews, C. S., 228
Maxwell, J. C., 207
Miller, j. W, Jr., 730
Missen, R. W, 640
Mori, H., 621
Mulliken, R. S., 407
Mushkina, E. V., 611
Myers, A. L., 616, 620, 631, 632
Myers, J. E., 249

Nakahara, T., 62 1
Newton, I., ll
Nicholson, D., 634

O'Connell, J. P., 397, 409, 519
Ohe, S., 225
Onken, U., 519,834
Orbey, H., 537
Otsuki, H., 675

Panagiotopoulos, A. Z., 633, 634
Pankratz, L. B., 729, 730
Pauling, L., 405
Pemberton, R. C., 561
Péneloux, A., 475
Peng, D.-Y, 551
Perry, R. H., 138, 145, 230, 269, 347, 349, 352 355 715
Person, W. B., 407'
Pikc, K. A., 473
Pitzer, K. S., 98, 194, 654
Poling, B. E., 136, 225, 654
Poynting, J. H., 383
Prausnitz J. M., 101, 136, 225, 396, 443, 469,471, 519, 631, 654,832, 834
Prcston-Thomas, I-I., 6

Quirke, N., 634

Rachford, H. I-I., Jr., 521
Rackctt, H. G., 108
Rankine, W., 14
Raoult, F. M., 504
Rasmussen, I?, 443, 583, 834, 836, 837
Rastogi, R. P, 433
Ratcliff, G. A., 437
Redlich, O., 93, 441
Reed, T. M., 114
Reid, R. C., 136,225, 519, 654
Renon, H., 443
Rice, J. D., 521
Riedel, L., 145
Rigby, M., 112
Robinson, D. B., 551
Robinson, R. L., 95
Roganov, G. N., 218
Rosner, D. E., 249
Ross, W D., 461
Rowley, R. L., 122, 197, 216, 233
Rowlinson, J. S., 592

Sandler, S. I., 552 633
Schiller, M., 834, 836, 837
Schorr, G. R., 730
Schultz, S., 145
Sherwood, T. K., 519
Sibul, H. M., 109, 135, 725
Sinor, J. E., 519
Skaates, J. M., 492
Smith, E. B., 112, 121
Smith, F!, 476
Smith, J. C., 269
Smith, J. M., 625, 627
Smith, W. R., 640
Soave, G., 551
Sorensen J. M., 583
Spencer, C. F., 108
Spencer, H. M., 729

Stebbins, C. C., 109, 135, 725
Steffens, H. J., 21
Stewart, W. E., 249
Stryjek R., 562
Suznki, M., 620
Svoboda, V., 145
Swinton, F. L., 592

Talu, O., 632
Taylor, C. F., 306
Teller, M., 601
Thomson, W. (Lord Kelvin), 12
Tsekhanskaya Y. V., 611
Tsonoloulos c., 397
Tmxqnist, C. E., 441

Ulbig, F!, 145

Valenzuela, D. P, 616, 620, 631
van der Waals, J. D., 91
van Laar, J. J., 443
Van Ness, H. C., 197, 369, 395, 437, 443, 593
Vargaftik N. B., 230
Vera, J. H., 397, 537, 562
Villamañán, M. A., 593

Wakeham, W. h., 112
Wang, S. K., 336
Watson, K. M., 146
Weber, J. H., 519
Wilhoit, R. C., 218
Williams, F. C., 675
Wilson, G. M., 443
Wilson, R. II., 464
Wong, D. S. H., 552
Woodruff E. B., 306

Yaws, c. L., 730

ÍNDICE DE TEMAS

Actividad, 647
y constante de equilibrio de reacción, 647-648, 658-661
Actividad, coeficiente de, 401-403, 421-426
a partir de datos experimentales, 421-440
efecto de T y *P* sobre, 402
por el método UNIFAC, 833-839
representación analítica del, 440-445
valores a dilución infinita del, 429-431
y la energía de Gibbs en exceso, 401-403, 426-431
y reducción de datos, 431-440
Adiabático, proceso, 73-76, 190-191
Adsorción, equilibrio de, 613-632
Adsorción, isotérmica de, 616
Alrededores, 15, 22-24
temperatura de los, 263, 701
Análisis de procesos, 708-718
Análisis termodinámico de procesos, 707-717
Antoine, ecuación de, 225
Asociación, 406
Azeótropo, 492-493, 517-518, 580, 591

Balance de masa, 254
Barker, método de, 439-440
Benedict/Webb/Rubin, ecuación de estado de, 96
Bomba de calor, 350-351
Boquilla, 273-278
Boyle, temperatura de, 121

Cáculos de evaporación instantánea, para EVL, 520-526, 568
Calidad, 226
Calor, 17-18, 21-26, 171-173
convención del signo para el, 24
de adsorción, 625-627
de combustión, 151
de formación, 148-151
tabla de valores para el, 731-732
de fusión, 143, 603
de mezclado, 448, 454-468
de reacción, 146-163
de solución, 454-459
datos para HCl y LiC1 en agua, 456
de transición, 143, 194
específico (véase Capacidad calorífica)
latente, 144-146, 223-225
reserva de, 173, 180, 185
transferencia reversible de, 43, 264, 700-701
yentropía, 181-185
Calor específico (véase Capacidad calorífica)
Calor latente, 143-146, 223-224
correlación de Watson para el, 145
ecuación de Riedel para el, 145
Calor latente correlación de Watson para el, 146
Calorímetro, flujo, 35, 147
Cambios de propiedades en mezclado, 445-447
comportamiento observado, 450-453
para gases y soluciones ideales, 376-378, 447
y propiedades en exceso, 445-447
Capacidad calorífica, 49-54, 133-140
a *P* o V constante, 50-51, 71-72, 133-140
cambio estándar de reacción, 154
cociente, 74
como función de T, 134-140, 729-730
de sólidos y líquidos, 137, 730
diferencia, 73
exceso, 559-561, 586
gas ideal, 134-138, 729

media:
para cáculos de entalpía., 140
para cálculos de entropía, 188
Celda electrolítica, 44, 306
Ciclo de Carnot, 175,177-180,306-308,337
para plantas de potencia, 307-308
para refrigeración, 337
(Véase también Máquina térmica; Bomba térmica)
Ciclo de Otto, 320-322
Ciclo de Rankine, 308-310
Ciclo Diesel, 324-325
Ciclos de refrigeración:
absorción, 347-350
cascada., 346-347
compresión de vapor; 339-340
de Carnot, 337-338
Coeficiente de desempeño, 337, 340
Coeficiente de fugacidad, 380-386, 387-398
cálculo del, 380-386, 390, 497-498, 549-553
a partir de correlaciones generalizadas, 391-398, 753-757
a partir de ecuaciones cúbicas de estado, 549-553
a partir de la ecuación virial de estado, 380-381, 394-398, 497-498
en soluciones ideales, 400
efecto de *T y P* sobre, 390
y energía residual de Gibbs, 390-392
Coeficientes del virial, 70, 89-90, 393-397, 537
correlación generalizada del segundo, 101-103, 395-397, 539
para mezclas, 393-396, 537
Combustión, calor estándar de, 151-152
Complejo de transferencia de carga, 407
Compresibilidad, factor de:
correlaciones generalizadas, 97-107, 741-744
para mezclas, 536-547
Compresibilidad, factor de, 69-70, 88, 97, 216-217
Compresibilidad isotérmica, 64-65, 209-214
Compresibilidad, isotérmica, 64-65, 209-213
Compresión, en procesos de flujo, 289-294
Condensación retrógrada, 490
Conservación de la energía, 11-17, 255
(Véase también Primera ley de la termodinámica)
Consistencia termodinámica, 434-440
Consistencia de datos EVL, 434-440
Constante de equilibrio para reacción química, 647-659
gráfica para reacciones scleccionadas, 651
Constante de Henry
para. adsorción, 617, 621-622
para EVL, 423-426, 526-529
Constante de los gases, 66-69
tabla de valores, 724
Constante universal de los gases, 66-69
tabla de valores para la, 724
Coordenadas de reacción, 640-645
Coordenadas reducidas 97, 108, 544
Correlaciones generalizadas:
coeficient,e dc fugacidad, 391-398, *753-757*
densidad dc líquido, 103-110
esntalpía y entropía residuales, *232-242, 544-547, 745-752*
factor de compresibilidad 97-107, *543-547, 741-744*
Lee/Kesler, 101, 233-234, 392, *543-547, 740-757*
segundo coeficiente del virial, 102, *233-235, 392-397*
tipo Pitzei; 98-103, 544-547
Correlaciones tipo Pitzer, 98-102, 543-547
Curvas binodalrs. 583

Densidacl, 7
correlación generalizada, líquidos, 103-110
Diagrama de entalpía/entropía (Mollier), *226-229*
para vapor (véase cubierta interior trasera)
Diagrama de Mollier, 227-228
para vapor (véase cubierta interior trasera)
Diagrama. de solubilidad, 583, 585-589
Diagrama entalpía/concentrnción, 460-468
para ácido snlfurico/agua, 461
para hidróxido de sodio/agua, 464
Diagrama presión/composición (Pxy), 487, 493, *506, 563, 593-595, 598*
Diagrama prcsión/entalpía (PH), 226-229
Diagrama presión/temperatura. *(PT),* 59-61, 489-493
Diagrama presión/volumcn (PV), 60-63, 549
Diagrama temperatura/composición *(txy), 488, 495,* 509, 591-592, 597
Diagrama temperatura/entropía (TS), 229
Diagramas de fase:
para EVL binario, 485-493, 495-496, *506, 509,564*

y fugacidad 380
Energía de Gibbs en exceso:
expresiones empíricas para la:
Margules, 431-432,442
NRTL, 444
Redlich/Kister, 441-442
UNIQUAC, 832-833
van Laar, 442
Wilson, 443-445
y el coeficiente de actividad, 401-404, 426-430
Energía dc Gibbs residual, 216-218, 380, 387-388, 537, 541, 545-546
Energía de Helmholtz, 204
expresión diferencial para la, 205
y función de partición 214-215
Energía estándar de Gibbs, cambios en la:
de formación, tabla de valores, 731-732
de reacción, 648-649
efecto de la temperatura sobre, 650-654
Enlace de hidrógeno, 405-407
Entalpía, 29-31, 34-36
cáculo de valores de, 218-222, 236-242
determinación experimental de la, 34-36
efecto de *TyP* sobre la, 206-210
exceso (véase Propiedades en exceso)
expresión diferencial de la, 205, 207-210
gas icleal, 209, 217-218, 237, 377
residual, 217-222, 539-547
correlaciones generalizadas para la, 231-242, 745-748
solución ideal, 398-400, 460
(*Véase* también Propiedades en exceso; Residual entalpía; Relaciones entre propiedades; Calor estándar de reacción)
Entropía, 181-198
absoluta, 195, 198
balance de, 262-266
cálculo de valores la, 217-222, 235-242
desde el punto de vista microscópico, 195-198
e irreversibilidad, 190-194, 706
efecto de T y *P* sobre la, 207-210
exceso de (véase Propiedades en exceso)
gas ideal, 185-189, 198, 208, 217-219, 237,377
generación, 261-265, 705-709
residual, 216-222
correlaciones generalizadas para la, 231-242, 749-752
solución icleal, 398-400
y segunda. ley, 191-194, 262-263
(*Véase* también Propiedades en exceso; Residual, entropía; Relaciones entre propiedades)
Equilibrio, 38, 361-363, 386, 419-421, 482-483, 573-575, 645-646
criterios de, 361-363, 381, 386, 574-575, 645-646
de fase (véase Fases equilibrio de)
de reacción (véase Equilibrio de reacción química)
Equilibrio de fases 419-440, 482-529, 548-568, 573-634
criterios para, 361-363, 381, 574-575
(Véase también Equilibrio vapor/líquido)
Equilibrio de reacción química, 645-676, 680-691
cálculo de la. constante de, 653-656
criterios para, 575, 645-646
efecto de la presión, 656-658
efecto de la temperatura, 650-654, 657-658
en sistemas heterogeéneos 671-676
para. varias reacciones, 680-691
conjunto de reacciones independientes 676-680
Equilibrio Iíquido/líquido (ELL), 581-590
Equilibrio líquido/vapor (véase Equilibrio vapor/líquido)
Equilibrio sólido/líquido (ESL), 601-607
Equilibrio sólido/vapor (ESV), 607-612
Equilibrio vapor líquido (EVL):
cálculos de puntos de burbuja y rocío para 498-520
cálculos diagramas de bloque para, 500-502, 505, 5‘2‘2, 558
cálculos en evaporación instantánea 520-528 568
condiciones para estabilidad en, 579-580
correlación a través de la energía de Gibbs en exceso 424-430, 494-520, 526-529
mediante la ecuación de Margules 431-432, 442
mediante la **ecuación NRTL 444**
mediante la **expansión** de Redlich/Kister, 441-442
por el método UNIFAC, 832-839
por la ecuación de van Laar, 442
por la ecuación de Wilson, 443-445
diagranms de fase de sistemas binarios,

para sistemas binarios con miscibilidad limitada, 583, 587-588, 591-595, 597-598
para una especie pura, 60, 62-63
Diagramas yx, 491, 497
Diferencial exacta 206-207
Difusor; 274-275, 297
Dimensiones y unidades, 2-14, 18
tabla de factores de conversión, 723-724

Ecuación cúbica de estado, 91-97, 542-543, 547-564
EVL a partir de, 548-564
genérica, 96
presión de vapor a partir de, 548-549
propiedades residuales a partir de, 542-543
Ecuación cle Clapeyron, 145, 223
Ecuación de Clausius/Clapeyron, 224
Ecuación de continuidad, 255
Ecuación de estado 63-71, 89-97, 392-398, 536-542, 547-558
Bcnedict/Webb/Rubin, 96
coeficientes de fugacidad a partir de, 380-381
cúbica, 91-97
cúbica genérica, 96
EVL a partir de la, 550-564
gas de retícula ideal, 618
gas ideal, 70-71
generalizada, 97-98
para adsorbato, 617-618
Peng/Robinson, 552
propiedades termodinámicas a partir de, 536-547
Redlich/Kwong, 91-97
reglas de mezclado para parámetros, 542, 553-5.56
Soave/Redlich/Kwong, 550-551
van der Waals, 91-92, 95
virial, 66-70, 87-91, 392-398, 536-541
Ecuación de estado de Redlich/Kwong, 93-97
modificación de Soave, 550-551
Ecuación dc estado de Soave/Redlich/Kwong, 551, 556, 609-612
Ecuación de estado Peng/Robinson, 550-552, 556, 561-563, 609
Ecuación cle Freundlich, 620-621
Ecuación cle Gibbs/Duhem, 367, 372, 390, 402-403, 423-425, 428-430, 433-440, 578, 580
para un adsorbato, 616
Ecuación de Margules, 432-433, 442
Ecuación de Rackett, 108
Ecuación de Riedel, para el calor latente de vaporización, 145
Ecuación de Toth, 620-621
Ecuación de Wagner, 225
Ecuación de Wilson 327, 589-590
Ecuación UNIQUAC, 832-833
Ecuación virial de estado, 66-70, 86-91, 233-235, 392-398, 536-541
Ecuaciones de balance, 250-254
Ecuaciones de balance, término de transporte en, 251
Ecuaciones de Carnot 180
Ecuaciones de Maxwell, 206
Efectos caloríficos, 132-163
a P o V constante, 50-51, 71-72
de mezclado, 453-468
de reacciones químicas, 146-163
latente 144-146, 223-224
Eficiencia:
compresor, 289-290
de máquinas de combustión interna, 321-326
de máquinas térmicas 173-176
de plantas de potencia 311-319
de procesos irreversibles, 77
máquina de Carnot 180, 306
térmica, 173-174, 180, 307
termodinámica, 702
turbina, 283
Electronegatividad, 404-405
Energía, ll-17
balance de, 31-37, 255-260
cinética, 13-17, 23, 31, 255
conservación de la, 11-17, 256
(Véase tambien Primera ley de la termodimimica)
externa, 22
interna (véase Interna, energía)
potencial
gravitacional, 13-17, 23, 32, 256
intermolecular **11** 1
Energía cinética, 12-18, 23, 31, 255
Energía de Gibbs, 205
como función generadora, 214
expresión diferencial para la, 205, 213, 360-361, 374, 387
para cambio de fase, 222-223
para un gas ideal, 378-379
para una solución ideal, 398-400
(Véase también Energía de Gibbs en exceso, Energía de Gibbs residual; Cambio en la. energía estándar de Gibbs)
y equilibrio, 222-223, 574-575, 645-646

429, 434, 438, 486-493, 495-497, 507,509, 563
ecuaciones 494-498, 526-528, 548
para presiones altas 548, 550-563
para presiones bajas H moderadas, 494-498, 526-529
para soluciones ideales, 563-564
para especies puras, 223, 381, 548-550
para sistemas no miscibles, 597-600
para sistemas parcialmente miscibles, 581-597 .
para sistemas soluto/solvente 526-529
por ley de Raoult, 504-511
por simulación molecular, 632-634
reducción de datos experimentales, *43 I-440*
valores K para, 563-568
nomogramas para hidrocarburos ligeros, 566-567
y coeficientes de actividad, 421-441, 494-498
valores de dilución infinita de, 429-430
y consistencia termodinámica, 434-440
y ecuación de Gibbs/Duhem, 433-441
Equilibrio vapor/líquido/líquido (EVLL), 590-600
Escala Internacional de Temperatura de 1990, 6
Escalas de temperatura, 5-7
Escala Internacional de l'emperatura de 1990, 6
gas ideal, 68
Kelvin, 6, 68, 180
termodinámica, 177-181
Estabilidad, criterios de, 575-580, 589-590
Estado estándar 148
Estado intensivo, 40
Estados correspondientes:
correlaciones, 97-l 10, 231-242, 391-398, 740-757
teorema de, 98-99
Eutéctico, 607
EVL, simulación molecular del, 633-634
Expansión de Redlich/Kister, 441
Expansión Joule/Thomson (véase Procesos de estrangulación)
Expansión, en procesos de flujo, 282-288
Expansividad del *volumen, 64-65, 209-213*
Expansividad, volumen 64-65, 209-213
Expresión diferencial exacta, 206
Eyector, 297

Factor acéntrico, 99
tabla de valores, 726-727
Factor de mejora. para ESV, 608
Factor de Poynting:
para fugacidad de fase líquida 382, 494
para. fugacidad de fase sólida, 608 613
Factores de conversión, tabla de, 724
Fase, 40, 59-63
Fase cambio de, 61-63, 222-226
Fluidos incompresibles, 65, 211-213
Flujo velocidad máxima en, 272
Fuerzas intcrmoleculares, 111-123, 404-*407, 468-472*
cuasiquímica, 404-407
dispersión, 116
electrostática directa, 113-115
inducción, 115
Fugacidad, 380-385
cálculo de la, 380-385
de especies en solución 386
efecto de la composición sobre, 419-*424*
en el equilibrio de reacción química, *647, 656-661*
en soluciones ideales, 400, 420-423
gas ideal, 381, 387
igualdad de la, como criterio de equilibrio, 381, 386
y energía de Gibbs, 3S0
y equilibrio de fases, 382, 386
J' estabilidad, 579-580
y potencial químico, 386
Función de estado '24-25
Función de partición 142-144, 197-198
Función de potencial (par), 111-123
de pozo cuadrado, 120-I 23
Lennartl-Jones, 112-113
segundo coeficiente dcl virial a partir de la, 118-123
Fusión, calor latente de, 144, 603

Gas ideal, 64, 70-87, 376-379
cambios dc entropía para, 186-159, 209,219,237, 378
ciclo de Carnot para, 175-l 80
ecuación de estado para, 70-71
fugacidad del, 380, 387
Gas ideal:
cambios de energía interna y entalpía para, 71-72, 209, 219
cambios dc propiedades en el mezclado, *376-378*
capacidad calorífica del, 134-135, 144, 729
equilibrio de reacción, 657

escala de temperatura, 68, 178-180
relaciones entre propiedades, 209, 219, 238,378
y propiedades residuales, 215-219, 236-238
Gas ideal, estado del, 68, 134-135, 209
Gases:
constantes críticas para, 726-727
correlaciones generalizarlas para, 97-107, 231-242, 391-398, 740-757
datos de capacidad calorífica para, 729
ideales, 70-87, 376-379
relaciones *PVT* para, 59-65, 66-70, 89-107, 537-547
Gases, licuefacción de, 351-355, 714-718

HRB, 237,279

ICPH, 139-140,219, 733-734
ICPS, 188, 219, 733-739
IDCPH, 155,653
IDCPS, 653
Interna, energía, 21-24
de gases ideales, 71-72
punto de vista microscópico, 141-144
expresión diferencial para la, 205
Irreversibilidad, 41-42, 705-707
y cambios de entropía, 189-191, 706

Langmuir, isoterma de, 618-620
Ley de Henry:
para adsorción, 617-618, 622-625
para EVL, 423-425, 526-527
y regla de Lewis/Randall, 423-426
Ley dc Raonlt, 503-512
modificada, parapresiones bajas, 511-518
Licuefacción, 351-355, 714-718
Línea de interconexión, 485-488, 583
Líquido y vapor saturados, 61, 229, 381, 485, 547-549
Líquidos:
cambios de propiedad de, 65-66, 208-213
capacidades caloríficas para, 138, 730
comportamiento PVT de, 91-97, 103-110, 542-543
correlación de densidad generalizada, 103-110
estados estándares para, 148
fugacidades de, 381-386
incompresibles, 65, 211-213

Maple®, 518, 734-735
Máquina de chorro, 330-331
Máquina de cohete, 330-331
Máquina térmica, 173-177
Máquinas:
de Carnot, 174-181
de chorro, 330-331
de cohete, 330-331
de combustión interna 319-331
de Otto 320-323
de turbina de gas, 325-330
Diesel, 323-325
térmica 173-177
Máquinas de combustión interna, 3 19-331
Masa molar, tabla de valores para, 726-727
Mathcad®, 94, 97, 519, 570, 691, 734-739
MCPH, 140, 219, 733-734
MCI%, 188-189, 219, 733-734
MDCPH, 155
Mecánica de fluidos y termodinámica 249
Método de Newton 524, 685, 840-844
Método UNIFAC, 832-839
Mezcla, bases moleculares del comportamiento de una, 468-472
Momento de dipolo, 115-116

Número estequiométrico 152
Número Mach, 271

Peso molecular (véase Masa molar)
PHIB, 393,735
Planta de potencia de vapor, 306-320, 709-714
Plantas de potencia, ciclos en, 305-331
análisis termodinamico de, 708-714
de Rankinc, 308-309
regenerativa, 313-319
Polarizabilidad 115
Potencial de ionización (primero), 116
Potencial energía:
gravltacional, 14-17, 23, 32, 255
intermolecular, ll 1
Potencial químico, 360-361, 386
igualdad del, como criterio de equilibrio, 361-363, 647
para gas ideal, 377-379
para solución ideal, 399
y fugacidad, 3 8 6
Presión, 7-10
crítica, 59-60
tabla de vapores para, 726-727
parcial, 376
pseudocrítica, 544
reducida, 97
Presión de dispersión, 615, 619, 625
Presión de vapor, 59-63, 98-100, 145, 223-226, 547-550

expresiones empíricas para la, 224
Presión parcial, 376
Presión y temperatuYa psedocrítica 544
Primera ley de la termodinámica
para procesos de flujo, 22-38, 255-262
para sistemas cerrados, 22-24
tal como se aplica a gases ideales, 71-87
Principio del momento, 227-225
Proceso:
adiabático, 73-76, 189-191
análisis termodiidmico de, 707-718
a presión constante, 47-49, 72
a volumen constante, 47-49, 71-72
de estrangulación, 86, 278-282, 353
isentrópico, 187, 229-231, 275-276, 283, 289-291
isotérmico, 72-73
politrópico, 76-77
Proceso isotérmico 72-73
Procesos con flqjo no estsblc, 250-268
Procesos de estrangulación, 87, 278-282, 351-354
Procesos de flqjo, 22-38, 249-297
análisis termodinámico de, 707-718
balance de entropía para, 262-268
balance de masas para, 254
ecuación de continuidad para, 254
ecuaciones de energía para, 22-38, 255-262
cn boquillas, 273-278
en tuberías, 272-273
principio del momento para, 249-250
(Véase también Compresión, Expansión y Procesos de estrangulación)
velocidad máxima en, 272
Procesos de flqjo continuo 31-38, 361-262, 708-718
Procesos de mezclado
cambio en la energía de Gibbs, 445-447 575-578
cambios de entropía 378, 445-447
cambios de propiedades, 446-447
efectos caloríficos de, 453-468
cn gases y soluciones ideales, 376-377, 447
Procesos de separación supercríticos 608
Procesos isentrópicos, 187, 229-230, 275-276,283, 289-291
Procesos isobáricos, 72
Procesos politrópicos, 76-77
Propiedad extensiva., 26
Propiedad intensiva, 26
Propiedades:
a partir de ecuaciones de estado, 537-547
correlaciones generalizadas, 98-110, 231-242, 391-398, 544-547, 740-757
críticas, 59-63
tabla de valores de, í'26-727
de mezclas de gases ideales, 137, 376-379
de sistemas de dos fases, 222-226
de sistemas de una sola fase, 204-216
de soluciones ideales, 398-400
en exceso (véase Exceso, propiedades en)
extensivas e intensivas, 25
parciales (véase Parciales, propiedades)
reducidas, 97, 108, 544
residuales (véase Residuales propiedades)
Véase también Termodinámicas, propiedades)
Propiedades críticas, tabla de valores de, 726-727
Propierlades de reacción, cambios en las, 146-155 649-654
Propiedades en exceso 400-404
comportamiento observado, 407-412
explicación del, 467-472
parciales, 401-402
relaciones entre, 401-403
y cambios de propiedad cn cl mezclado, 445-447
Propiedades parciales 363-376
en exceso 400
interpretación gráfica para sistemas binarios, 369-370
Propiedades parciales:
para una solución ideal, 398-399
relaciones entre, 374-376
Propiedades residuales 216-222, 387-391, 537-547
Propiedades termodinámicas
del metano, 228
del tetrafluoroetano 341, 343
del vapor; 759-831
(Véase también páginas finales)
(Véase también Propieclades)
Punto crítico, 59-63, 92, 95, 229, 485-492
Punto de burbuja, 487, 507, 510, 590
Punto de burbuja, cálculo del, 498-504, 506-511, 564-565, 557-558
Punto de rocío, 487, 508, 510, 590
Punto de rocío, cálculo del, 497-503, 506-511, 557-558, 565
Punto triple, 59-61

Reacción de formación, 148
calor estándar de la, 148-152
tabla de valores para, 731-732
cambio en la energía estándar de Gibbs de la, 654-655
tabla de valores para, 731-732
Reacción química:
cambios de propiedad estándar para, 146-152, 648-650, 652-654
constante de equilibrio para, 649-661
conversión de equilibrio de, 661-676
coordenadas de reacción para, 640-645
efectos caloríficos de la, 146-163
estequiometría, 640-645
reversible, 44
Reacción química reversible, 43-44
Refrigeración, 336-351
Regla de combinación, 609
Regla de las fases, 39-41, 483-484, 676-680
para el equilibrio de adsorción, 614
Regla de Lewis/Randall, 400
y Icy de Henry, 422-424
y ley de Raoult, 504
Reglas de mezclado, 543, 553-555
Reglas de mezclado de Wong/Sandler, 552
Relación fundamental de la propiedad en exceso, 401
Relación fundamental entre propiedades residuales, 217, 389
Relaciones entre propiedades, 203-216, 360-361, 374-376
fundamental, 205-206, 213, 217, 360-361, 387-388
para fase de composición constante, 204-216
Relaciones fundamentales entre propiedades 205, 213-214, 217, 360-361, 387-388
Relaciones PVT, 59-66, 87-110, 537-549
ecuaciones de estado como, 63-64, 66-70, 87-97, 537-549
generalizadas, 97-98, 539-544
para mezclas rlc gases, 393-398, 537-543
propiedades termodinámicas a partir de, 537-547
Reserva, de calor 173, 180, 184
Residual entalpía 216-222, 538-547
a partir de ecuaciones de estado, 539-543
correlacióii generalizada para la, 232-238
Residual, entropía, 216-221, 539-547
a partir de ecuaciones de estado 539-547
correlacióii generalizada para la, 232-238
Reversibilidad 41-45, 189-192, 264, 700-701
mecánica 45, 185

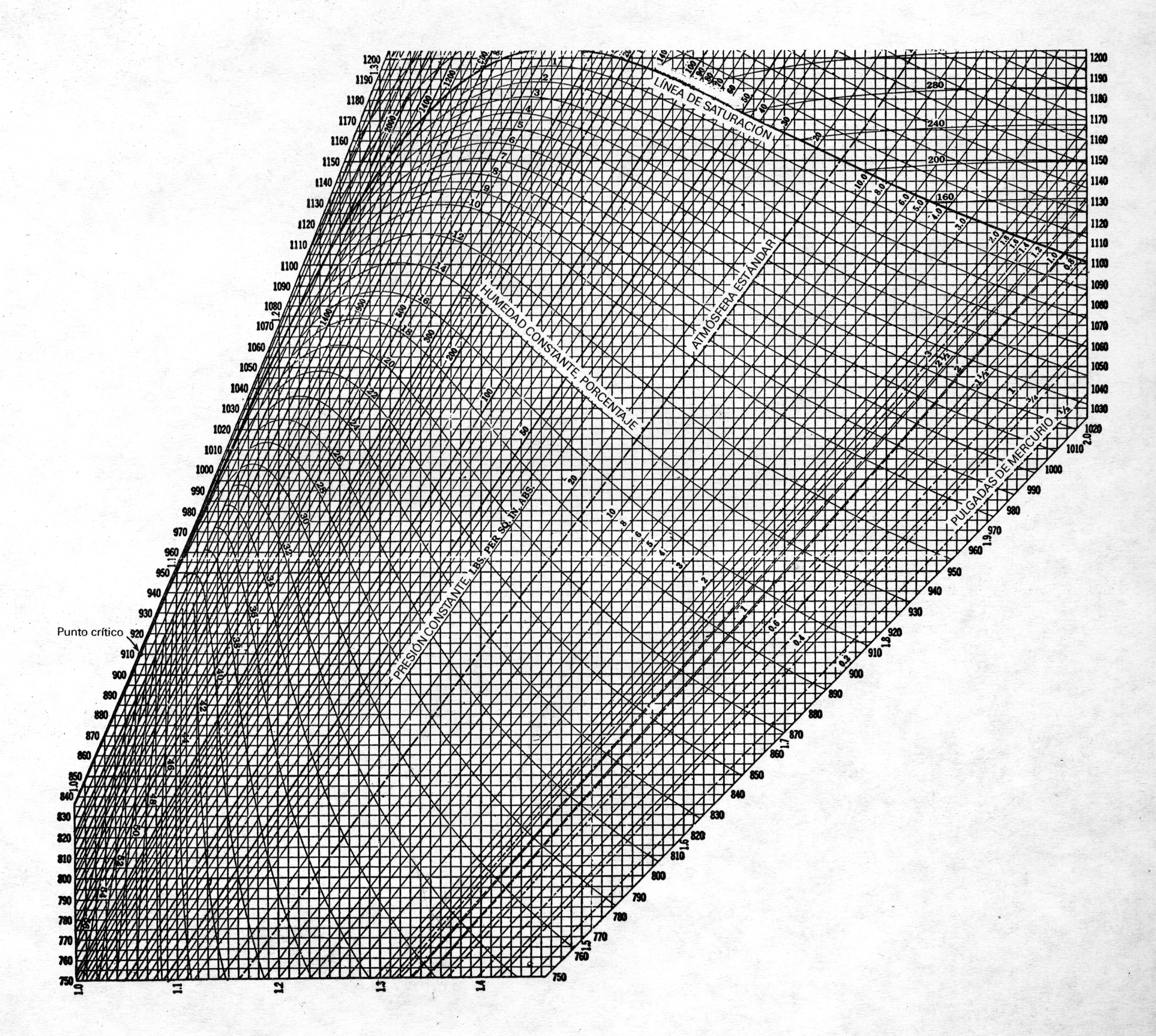
Segunda ley de la termodinamica 171-198
en el análisis del procesos, 706-707
planteamicuto de la, 172-173
Segunda Icy de Newton, 4, 12
Segundo coeficiente del virial:
a partir de la función de potencial, 118-123
correlación generalizada para el, 102, 233-235, 392-398
Sistema, 2, 15, 22-24
abierto, 360
cerrado 23
heterogeneo, 671
Sistema abierto 361
Sistemas de dos fases, 222-226
calidad en, 225-226
ecuación de Clapeyron para,, 223
(Véase también Fases, equilibrio de)
Sistemas no miscibles, 597-600
Sistemas parcialmente miscibles, 581-598
Solución ideal, 371, 398-400, 420-425
cambios de propiedades en el mezclado para, 446
equilibrio en reacción química, 657, 660
propiedades de, 398-400
valores K con base en, 559, 563-564
y ley de Raoult, 503-504
y propiedades en exceso, 400
Solvatación 406
SRB, 237, 735
Supercalor, 229
Superficie de control 250-254

Temperatura, 5-6, 68, 177-181
cero absoluto de, 5, 180
collsollito, 583-589
crítica 59-60
tabla de valores, 726-727
de los alrededores, 263, 701
pseudocrítica, 544
punto de ebullición normal 145
tabla de valores, 726-727
reducida, 97
solución crítica, 583-589
Temperatura, consoluto, 583-587
Temperatura, critica de solución, 582-589
Temperatura de flama, teórica, 156
Teorema de Carnot, 175-176

Teorema de Dnhem, 484-485, MO-681
Teorema de Gibbs, 377
Tercera ley de la termodinámica., 133
Término de acumulación en ecuaciones de balance, 251
Término de generación, en ecuaciones dc balance, 252
Trabajo, 10-11, 23-24, 171
convención del signo para el, 23
de compresión adiabática 73-76, 289-294
de compresión isotérmica, 72-73
de turbinas y expansores 281-289
en la flecha, 32-35, 255, 261-262
ideal, 700-705
para bombas, 289-297
pardido '705-706
y reversibilidad, 44-45
Trabajo cn la flecha, 32-34, 255, 261-262
Trabajo ideal, 700-705
Trabajo perdido, 705-707
Transferencia de calor:
irreversible, 185, 189-192
reversible, 43, 264, 700-701
Turbina, 282-289
Turbina de gas, planta de potencia de, 325-330
Turbina de vapor, 283-284
Turborreactor, 330-331

Unidades, 2-14, 18
factores de conversión, 723-724

Valores K para EVL, 520-526, 557-559, 564-568
van der Waals, ecuación de estado, de, 91-92, 95
van Laar, ecuaciones de, 443
Vapor
diagrama de Mollier para (véase cubierta interior trasera)
tablas, 759-831
Vaporización, 60-63, 144-146, 222-225
calor latente de, 144-146, 222-225
a partir de la correlación dc Watson, 146
a partir de la ecuación de Clapcyron, 145, 223-225
a. partir de la ecuación de Riedel, 145
Variables canónicas, 213
Velocidad, 12-13, 253-254, 261
máxima en tuberías, 272
perfil en tubérias 254
sónica, 271-276
valor promedio en tuberías 254
Velocidad sónica en flujo, 272
Volatilidad relativa, 517-518
Volumen 7
cambio en el mezclado, 446-447
crítico 61-63
tabla de valores, 726-727
en exceso, 445-446, 450-451
residual, 216-217, 388-389, 390
Volumen de control. 260-254



LÍNEA DE SATURACIÓN
ATMÓSFERA ESTÁNDAR
HUMEDAD CONSTANTE, PORCENTAJE
PRESIÓN CONSTANTE, LBS. PER SQ. IN. ABS.
PULGADAS DE MERCURIO
Punto crítico

- Las leyes de la termodinámica son universales, pero su enseñanza es más eficaz en el contexto de la disciplina que interesa al estudiante. El objetivo de esta obra es el presentar la materia desde el punto de vista de la Ingeniería Química.
- En esta nueva edición, así como en las cuatro anteriores, los autores han mantenido el rigor característico del análisis termodinámico, pero presentándolo en forma clara y de fácil comprensión para el estudiante.
- Adecuado para un curso de licenciatura; si bien el material incluido es introductorio, el desarrollo del mismo permite su aplicación a problemas importantes en la práctica de la Ingeniería Química y de aquí que también sea una referencia útil en cursos de nivel de posgrado y aún en la práctica profesional.



ISBN: 970-10-1333-6

McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V.

A Subsidiary of The McGraw-Hill Companies